

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/085728 A1

(51) 国際特許分類: D04H 1/42, C04B 35/83, H01M 4/96

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004158

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
 特願2003-084644 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003) JP
 特願2003-087223 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003) JP
 特願2003-334743 2003 年 9 月 26 日 (26.09.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 千田 崇史 (CHIDA, Takashi) [JP/JP]; 〒5200842 滋賀県大津市園山 2 丁目 1 5 番 1 号 東レ晴園寮 Shiga (JP). 岡田 賢也 (OKADA, Kenya) [JP/JP]; 〒5200842 滋賀県大津市園山 2 丁目 1 3 番 1 号 東レ北園寮 Shiga (JP). 井上 幹夫 (INOUE, Mikio) [JP/JP]; 〒5200842 滋賀県大津市園山 2 丁目 3 番 1-B5-207 号 Shiga (JP). 磯井 伸也 (ISOI, Shinya) [JP/JP]; 〒6078088 京都府京都市山科区竹鼻地藏寺南町 1 6 番 B-4 4 号 Kyoto (JP).

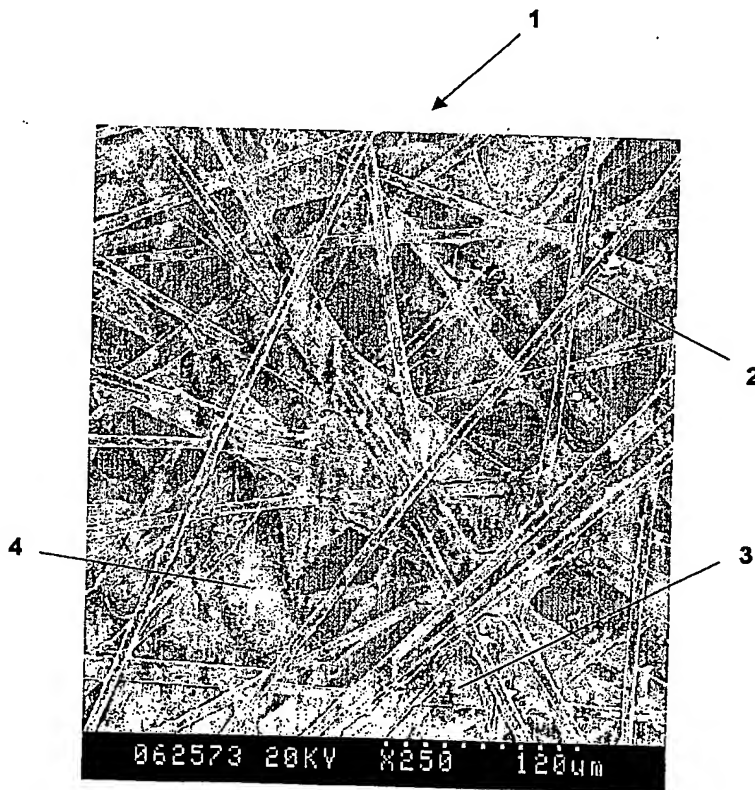
(74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社知的財産部内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: POROUS CARBON BASE MATERIAL, METHOD FOR PREPARATION THEREOF, GAS-DIFFUSING MATERIAL, FILM-ELECTRODE JOINTED ARTICLE, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 多孔質炭素基材、その製造方法、ガス拡散体、膜-電極接合体、および、燃料電池



(57) Abstract: A porous carbon base material, which comprises a sheet containing carbon short fibers dispersed randomly and a carbonized resin, wherein the carbon short fibers are bound by the carbonized resin and the volume of pores having a pore diameter of 10 μ m or less is 0.05 to 0.16 cc/g; and a method for producing the porous carbon base material, which comprises transporting a precursor fiber sheet comprising carbon short fibers dispersed randomly and a resin intermittently to a space between heated plates, subjecting the precursor to a heating and pressuring treatment by the heated plates while the transformation stops, carrying out the transportation of the sheet after the treatment, and then carrying out a heat treatment, to thereby carbonize the resin in the sheet.

[続葉有]



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

無作為な方向に分散している炭素短繊維と樹脂炭化物とを含むシートからなり、炭素短繊維は樹脂炭化物で結着されており、かつ、細孔径が $10\mu\text{m}$ 以下の細孔の容積が 0.05 乃至 0.16cc/g である多孔質炭素基材。この多孔質炭素基材は、無作為な方向に分散している炭素短繊維と樹脂とからなる前駆体繊維シートを、熱板間へ間欠的に搬送し、搬送が停止している間に、熱板により加熱加圧処理し、処理後、前記シートの搬送を行い、次いで、加熱処理してシート中の樹脂を炭化することにより製造される。

明 細 書

多孔質炭素基材、その製造方法、ガス拡散体、膜－電極接合体、および、燃料電池

5

技術分野

本発明は、多孔質炭素基材に関する。本発明の多孔質炭素基材は、炭素短繊維と樹脂炭化物からなり、炭素短繊維は、樹脂炭化物により結着されている。また、本発明は、本発明の多孔質炭素基材の製造方法に関する。更に、本発明は、本発明の多孔質炭素基材がガス拡散体の形成材として用いられているガス拡散体、膜－電極接合体、および、燃料電池に関する。

15

本発明の多孔質炭素基材は、良好なハンドリング性を有する。本発明の多孔質炭素基材は、ロール状に巻き上げることが可能である。そのため、本発明の多孔質炭素基材を用いた製品を製造する際に、本発明の多孔質炭素基材を、必要な長さ、ロール状のパッケージから引き出し、それを製品の製造工程に供給することが可能である。

また、本発明の多孔質炭素基材は、炭素短繊維と樹脂炭化物の結着面での剥離や、樹脂炭化物のひび割れが少ないことを特徴とする。

20

本発明の多孔質炭素基材は、固体高分子型燃料電池のガス拡散体として好ましく用いられる。

背景技術

燃料電池のガス拡散体を構成する基材として、炭素繊維を樹脂炭化物で結着してなる多孔質炭素基材が、JP, 06-20710, A, JP, 07-326362, A、あるいは、JP, 07-220735, Aに

25

記載されている。しかしながら、この公知の多孔質炭素基材は、ハンドリング性が悪く、連続した長尺の形態とすることが難しいと云う問題を有している。

この公知の多孔質炭素基材は、炭素繊維紙を抄造する抄紙工程、炭素
5 繊維紙に熱硬化性樹脂を含浸する樹脂含浸工程、樹脂が含浸された炭素
繊維紙を圧縮成形する圧縮工程、および、圧縮成形された樹脂含浸炭素
繊維紙からなる前駆体繊維シートを焼成する炭化工程を経て製造される。

抄紙工程から樹脂含浸工程までのシートは、連続した長尺の形態を有
している。しかし、シートは、圧縮工程に供給される前において、所定
10 の長さにカットされる。カットされたシート、すなわち、枚葉形態のシ
ートが、圧縮工程に供給され、そこで、枚葉形態のシート毎に、バッチ
式の平板プレスが行われる。その後の炭化工程では、バッチ式の加熱炉
により、樹脂の炭素化が行われる。圧縮行程、炭化工程がバッチプロセ
スで行われるのは、得られる多孔質炭素基材のハンドリング性が悪いた
15 めである。すなわち、連続した長尺の多孔質炭素基材を製造することが、
困難であったからである。従って、また、ロール状に巻き上げられてい
る多孔質炭素基材を製造することが、できなかったからである。

一般に、バッチプロセスは、連続プロセスに比べて、製品の生産性が
低い。上記炭化工程においても、バッチ式の加熱炉で採り得る昇温速度
20 は、せいぜい数℃／分程度までである。従って、多孔質炭素基材の生産
性は低く、製造コストが高いと云う問題があった。

他方、WO, 01/56103, A1には、ロール状に巻くことができ
る電極基材ならびにその製造方法が開示されている。この文献には、
繊維径の細い炭素繊維を用いることで、シートの曲げ強さ等の向上を図
25 ることが提案されている。しかし、炭素繊維の繊維径を細くすると、得
られる多孔質炭素基材の曲げ弾性率が高くなる傾向がある。つまり、こ

の基材をロール状に巻き取るために、より大きな力が必要になると云う問題がある。また、繊維径の細い炭素繊維を用いた多孔質炭素基材は、基材に形成される細孔の孔径が小さくなる。従って、基材をガス拡散体として用いた場合には、ガス拡散性や排水性などが低くなると云う問題がある。

また、この文献には、一對のエンドレスベルトを備えた連続式加熱プレス装置、あるいは、連続式ロールプレス装置を用いることで、圧縮工程の連続化を図ることが提案されている。しかし、熱硬化性樹脂を含む炭素繊維紙を圧縮成形するためには、樹脂の硬化反応がある程度進行する時間、通常、数分から数十分程度の間、加熱加圧状態を保持する必要がある。そのため、上記ベルトプレス、ロールプレスのように、線圧でシートに圧力がかかる装置では、バッチ式の平板プレスと同等の厚さ精度で、前駆体繊維シートを圧縮成形することは困難であると云う問題がある。

更に、この文献には、連続焼成炉でシートの焼成を行うことで、炭化工程の連続化を図ることが提案されている。確かに、連続焼成を行うことにより、バッチ式と比べて大幅な生産性の向上を図ることができる。しかし、生産性が向上するに従って、前駆体繊維シートに含まれる熱硬化性樹脂は急激に炭化される。そのため、単に連続焼成炉を用いただけでは、樹脂の急激な炭化収縮により、樹脂炭化物と炭素繊維との結着面での剥離が大量に生じたり、樹脂炭化物部分に著しいひび割れが生じたりすると云う問題がある。

本発明は、従来の技術における上述した問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、ハンドリング性が高く、ロール状での供給が可能であり、かつ、炭素繊維と樹脂炭化物の結着面での剥離や、樹脂炭化物にひび割れが少ない多孔質炭素基材を提供することにある。

また、ガスや水の拡散、輸送の観点から構造が最適化され、高い電池特性をもたらす多孔質炭素基材を提供することを目的とする。

更に、多孔質炭素基材を高い生産性、低コストで製造することが可能な多孔質炭素基材の製造方法を提供することを目的とする。

5

発明の開示

本発明の多孔質炭素基材は、無作為な方向に分散している炭素短繊維と樹脂炭化物とを含むシートからなり、該シートにおいて、前記炭素短繊維は、前記樹脂炭化物で結着されており、かつ、前記シートは、細孔を有し、該細孔の内の細孔径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の前記シート単位重量当たりの容積が、 0.05 乃至 $0.16\ \text{cc/g}$ である。

本発明の多孔質炭素基材の厚さが、 0.10 乃至 $0.25\ \text{mm}$ であることが好ましい。

本発明の多孔質炭素基材の空孔率が、 70 乃至 90% であることが好ましい。

本発明の多孔質炭素基材の炭素短繊維の平均繊維径が、 5 乃至 $20\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明の多孔質炭素基材に、炭素質粉末が含まれていることが好ましい。

本発明の多孔質炭素基材の3点曲げ試験により測定される曲げ最大荷重が、 0.25 乃至 $2.0\ \text{N/cm}$ であることが好ましい。

本発明の多孔質炭素基材の3点曲げ試験により測定される曲げ最大荷重変位が、 0.7 乃至 $2.3\ \text{mm}$ であることが好ましい。

本発明の多孔質炭素基材の3点曲げ試験により測定される曲げ弾性率が、 1 乃至 $15\ \text{GPa}$ であることが好ましい。

本発明の多孔質炭素基材に含まれる炭素質粉末の粒径が、 0.01 乃

至 $10\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明の多孔質炭素基材に含まれる炭素質粉末が、黒鉛またはカーボンブラックの粉末であることが好ましい。

本発明の多孔質炭素基材に含まれる炭素質粉末の重量分率が、1乃至
5 60%であることが好ましい。

本発明の多孔質炭素基材の炭素短繊維の平均繊維長が、3乃至20 mmであることが好ましい。

本発明の多孔質炭素基材の密度が、0.3乃至0.7 g/cm³であることが好ましい。

10 本発明の多孔質炭素基材が有する細孔の細孔ピーク径が、25乃至55 μm であることが好ましい。

本発明のガス拡散体は、本発明の多孔質炭素基材とこの基材に付与された撥水性物質とからなる。

15 本発明のガス拡散体は、本発明の多孔質炭素基材とこの基材の少なくとも片面に形成された導電性を有するガス拡散層とからなる。

本発明のガス拡散体は、撥水性物質が付与されている本発明の多孔質炭素基材とこの基材の少なくとも片面に形成された導電性を有するガス拡散層とからなる。

20 本発明の膜－電極接合体は、固体高分子電解質膜とこの膜の両表面に設けられた触媒担持炭素を含む触媒層とこの両触媒層に接して設けられたガス拡散体とからなり、これらのガス拡散体の少なくとも片方が、本発明のガス拡散体からなる。

本発明の燃料電池における膜－電極接合体は、本発明の膜－電極接合体からなる。

25 次に、本発明の多孔質炭素基材を製造するための本発明の多孔質炭素基材の製造方法が説明される。

本発明の多孔質炭素基材の製造方法は、炭素短繊維と樹脂とからなる前駆体繊維シートを圧縮処理する圧縮工程と圧縮処理された前駆体繊維シートの前記樹脂を炭化処理する炭化工程とならなり、前記圧縮工程が、互いに平行に位置する熱板間を、間欠的に搬送されながら通過し、搬送
5 が停止している間に、前記熱板により、停止している前記前駆体繊維シートが加熱加圧され、加熱加圧後、再び、前記前駆体繊維シートの搬送が開始され、これらの搬送と停止とを交互に行うことからなる。これを第1の製造方法と呼称する。

第1の製造方法において、前記前駆体繊維シートに炭素質粉末が含ま
10 れていることが好ましい。

第1の製造方法において、前記樹脂が、熱硬化性樹脂からなることが好ましい。

第1の製造方法において、前記前駆体繊維シートに炭素質粉末が含まれ、前記樹脂が、熱硬化性樹脂からなることが好ましい。

15 第1の製造方法において、前記圧縮工程と前記炭化工程との間に、前記熱硬化性樹脂の後硬化をさせる後硬化工程を有することが好ましい。

本発明の多孔質炭素基材の製造方法は、炭素短繊維と樹脂とからなる前駆体繊維シートを圧縮処理する圧縮工程と圧縮処理された前駆体繊維シートの前記樹脂を炭化処理する炭化工程とならなり、前記前駆体繊維
20 シートに炭素質粉末が含まれていることからなる。これを第2の製造方法と呼称する。

第2の製造方法において、前記樹脂が、熱硬化性樹脂からなることが好ましい。

第2の製造方法において、前記圧縮工程と前記炭化工程との間に、前
25 記熱硬化性樹脂の後硬化をさせる後硬化工程を有することが好ましい。

本発明の多孔質炭素基材の製造方法は、炭素短繊維と樹脂とからなる

前駆体繊維シートを圧縮処理する圧縮工程と圧縮処理された前駆体繊維シートの前記樹脂を炭化処理する炭化工程とならなり、前記樹脂が、熱硬化性樹脂からなる。これを第3の製造方法と呼称する。

第3の製造方法において、前記圧縮工程と前記炭化工程との間に、前記熱硬化性樹脂の後硬化をさせる後硬化工程を有することが好ましい。

第1、2あるいは3の製造方法において、前記炭化工程において、前記前駆体繊維シートが、連続的に搬送されてなることが好ましい。

第1の製造方法において、前記熱板の搬送方向の有効加圧長を L_P 、間欠的に搬送する際の前駆体繊維シートの送り量を L_F とするとき、 L_F / L_P の値が、0.1乃至0.98であることが好ましい。

第1の製造方法において、前記熱板の温度が、140乃至300℃、加圧力が、0.1乃至40MPaであることが好ましい。

第1、2あるいは3の製造方法において、前記前駆体繊維シートが、炭素短繊維がバインダで結着されてなる紙であることが好ましい。

第1、2あるいは3の製造方法において、前記前駆体繊維シートの炭素短繊維100重量部に対して、前記熱硬化性樹脂の量が20乃至300重量部、前記炭素質粉末の量が1乃至200重量部であることが好ましい。

第1、2あるいは3の製造方法において、前記前駆体繊維シートが、昇温速度10乃至1,000℃/分で、少なくとも1,200℃の温度まで加熱されることにより、前記熱硬化性樹脂が炭素化されてなることが好ましい。

第1、2あるいは3の製造方法において、前記炭素質粉末の粒径が、0.01乃至10 μm であることが好ましい。また、前記炭素質粉末が、黒鉛またはカーボンブラックの粉末であることが好ましい。

第1、2あるいは3の製造方法において、前記炭素短繊維の平均繊維

径が、5乃至20 μm であることが好ましい。

第1、2あるいは3の製造方法において、前記炭素短繊維の平均繊維長が、3乃至20 mmであることが好ましい。

第1、2あるいは3の製造方法において、前記熱硬化性樹脂が、フェノール樹脂であることが好ましい。また、前記フェノール樹脂が、それが合成される際に金属触媒もしくはアルカリ触媒が使用されていないフェノール樹脂であることが好ましい。

第1、2あるいは3の製造方法において、前記熱硬化性樹脂の硬化度が、70%以上であることが好ましい。

第1、2あるいは3の製造方法において、前記後硬化工程における前記前駆体繊維シートの加熱温度が、140乃至300 $^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

第1、2あるいは3の製造方法において、前記前駆体繊維シートが、昇温速度500乃至10,000 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、少なくとも1,200 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱されることにより、前記熱硬化性樹脂が炭素化されてなることが好ましい。

第1、2あるいは3の製造方法において、前記炭化工程における加熱温度の最高温度が、1,200乃至2,500 $^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

多孔質炭素基材に関する各種特性値の定義、および/または、その測定方法は、次の通りである。

多孔質炭素基材に形成される細孔の内の細孔径が10 μm 以下の細孔の容積は、次に示す水銀圧入法による細孔径分布測定から求める。

多孔質炭素基材から約12 mm \times 20 mm角の試料片を3枚切り出し、精秤した後、重ならないように測定用セルに入れ、減圧下に水銀を注入する。その後、表1に示す装置、条件で細孔径分布測定を行う。測定回数は1回とする。

表 1

装置	マイクロメリテック社製 ポアサイザー 9 3 2 0
測定圧力 範囲	約 3 . 7 K P a 乃至 2 0 7 M P a (細孔直径約 7 0 n m 乃至 4 0 0 μ m)
測定モード	上記圧力範囲の昇圧過程
セル容積	5 c m ³

多孔質炭素基材が有する全ての細孔の孔径は、上記の細孔径分布測定により得られるピーク径の値を用いて代表的に表される値である。従って、この代表値は、細孔ピーク径と呼称される。

多孔質炭素基材の厚さは、マイクロメーターを用いて、基材の厚さ方向に 0 . 1 5 M P a の面圧を付与して測定する。測定回数は 2 0 回とし、その平均値を厚さとする。

多孔質炭素基材の空孔率は、基材の真密度と見掛け密度とから算出する。真密度の測定は、よく知られた浮遊法やピクノメータ法等によることができる。また、見掛け密度は、基材の厚さと目付（単位面積当たりの重さ）とから算出する。真密度は 2 回測定し、その平均値を用いる。目付は、1 0 c m × 1 0 c m 角の多孔質炭素基材の重さを 1 0 回測定し、その平均値から算出する。本発明における密度とは、見かけ密度のことを指す。

炭素短繊維の平均繊維径は、基材の 5 , 0 0 0 倍の電子顕微鏡による繊維の断面写真から任意の 1 0 本の炭素短繊維を選択して、それらの繊維径を測定し、その単純平均値として求める。繊維の横断面の形状が円形でない、例えば、楕円形である場合には、長径と短径の平均値を繊維径とする。また、電子顕微鏡写真の樹脂炭化物部分を確認することにより導電性粉末（例えば、炭素質粉末）の有無を確認することができる。

炭素質粉末の粒径は、多孔質炭素基材を製造する際に添加する炭素質粉末の動的光散乱測定を行い、求めた粒径分布の数平均粒径とする。

炭素短繊維の平均繊維長は、炭素短繊維シートを大気中にて 6 0 0 °C

で加熱し、炭素短繊維を残してそれ以外のバインダ等を焼き飛ばすこと
によって得られた任意の30本の炭素短繊維について、倍率5倍の光学
顕微鏡写真を撮影し、写真から各炭素短繊維の長さを測定し、その数平
均值として求める。

- 5 炭素質粉末の重量分率の測定は、多孔質炭素基材中の炭素質粉末の重
量を、多孔質炭素基材製造時に使用した炭素質粉末の重量 (W_c) から
求め、多孔質炭素基材の重量 (W_a) から、次の (I) 式により求める。

$$\text{炭素質粉末の重量分率 (\%)} = W_c \div W_a \times 100 \quad (I)$$

- 多孔質炭素基材の曲げ最大荷重、曲げ最大荷重変位、および、曲げ弾
10 性率は、次に示す3点曲げ試験から求める。

- 3点曲げ試験は、JIS K 6911に規定される方法に準拠して
行う。このとき、試験片の幅は15mm、長さは40mm、支点間距離
は15mmとする。また、支点と圧子の曲率半径は3mm、荷重印加速
度は2mm/分とする。なお、最大荷重や曲げ弾性率の測定において、
15 基材が異方性を有している場合には、曲げ弾性率の最も高い方向を試験
片の長さ方向とし、等方性の場合には、後述する方法によって得られる
長尺の多孔質炭素基材の長さ方向を試験片の長さ方向とする。3点曲げ
試験において、荷重が最大となる点における荷重および変位が、それぞ
れ曲げ最大荷重および曲げ最大荷重変位である。

- 20 前駆体繊維シートに含まれる熱硬化性樹脂の硬化度は、前駆体繊維シ
ートには熱硬化性樹脂が均一に付着していると仮定して、樹脂含浸後加
熱加圧前の前駆体繊維シート、および、硬化度を求める前駆体繊維シ
ートの単位重量当たりの残存硬化発熱量をそれぞれ Q_a 、 Q_b として、次
の (II) 式により求める。

- 25 硬化度 (%) = $(Q_a - Q_b) \div Q_a \times 100$ (II)

前駆体繊維シートの残存発熱量は、表2に示す装置、条件で、示差走

査熱量計法（DSC法：Differential Scanning Calorimetry）を用いて測定する。

表 2

装置	P e r k i n - E l m e r 社 製 P y r i s 6 D S C
雰囲気	窒素流（50ml／分）
昇温速度	10℃／分
降温速度	10℃／分
温度範囲	−20乃至300℃
試料量	2乃至6mg
試料容器	アルミ製容器

5 前駆体繊維シートの焼成における昇温速度は、加熱炉入口の温度と、加熱炉内の最高温度と、加熱炉入口から導入されるシートが最高温度域まで移動するのに要する時間（移動時間）とから次の式（Ⅲ）によって求める。ここで、加熱炉入口とは、雰囲気が大気から不活性雰囲気へと切り替わる加熱炉入口側の部位である。

$$10 \quad V = (T_2 - T_1) / t \quad (Ⅲ)$$

ここで、V：昇温速度（℃／分）、T₁：加熱炉入口の温度（℃）、T₂：加熱炉内の最高温度（℃）、t：移動時間（分）、である。

15 なお、加熱炉はただ1個である必要はなく、2個以上の加熱炉による多段焼成を行うこともできる。2個の加熱炉を用いる場合には、1段目の加熱炉の昇温速度は上記式（Ⅲ）から求め、2段目の加熱炉の昇温速度は、上記式（Ⅲ）におけるT₁を、前段の加熱炉の最高温度、すなわち1段目の加熱炉の最高温度として求める。3個以上の加熱炉を用いる場合にも同様である。

20 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の多孔質炭素基材の一例の表面の繊維の状態を示す電子顕微鏡写真（倍率250倍）である。

第2図は、本発明の多孔質炭素基材の他の一例の表面の繊維の状態を示す電子顕微鏡写真（倍率2,000倍）である。

第3図は、本発明の多孔質炭素基材の一例の細孔容積と細孔径との関係を示すグラフである。

5 第4図は、従来の多孔質炭素基材における炭素短繊維と樹脂炭化物の結着面に生じた剥離部分における繊維の状態を示す電子顕微鏡写真（倍率：4,000倍）である。

第5図は、従来の多孔質炭素基材における樹脂炭化物のひび割れ部分における繊維の状態を示す電子顕微鏡写真（倍率：250倍）である。

10 第6図は、DSC法による前駆体繊維シートの残存硬化発熱量の測定結果の一例を示すグラフである。

第7図は、本発明の多孔質炭素基材の製造工程の一形態を説明する工程図である。

15 第8図は、本発明の多孔質炭素基材の製造工程の一形態における圧縮工程の一形態を説明する概略縦断面図である。

第9図は、本発明の多孔質炭素基材の製造工程の一形態における炭化工程の一形態を説明する概略縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

20 第1図に、本発明の多孔質炭素基材1の表面の電子顕微鏡写真が示される。多孔質炭素基材1は、線状に見える炭素短繊維2と樹脂炭化物3とを含むシートからなる。炭素短繊維2は、無作為な方向に分散して位置している。炭素短繊維2は、樹脂炭化物3で結着されている。樹脂炭化物3の中に分散している粒状物質は、炭素質粉末4である。

25 炭素短繊維が無作為な方向に分散している状態は、後述する抄造法により炭素短繊維を無作為に分散させることにより、形成することができ

る。この状態の炭素短繊維シートに、例えば、水流交絡処理を施すことにより得られるシートは、シートの面方向のみならず、シートの厚さ方向にも、短繊維が配向している。このような状態も、炭素短繊維が無作為な方向に分散している状態に含まれる。

5 本発明の多孔質炭素基材 1 において、基材 1 に形成される細孔の内
の細孔径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の基材 1 の単位重量当たりの容積は、 0.05 乃至 $0.16\ \text{cc/g}$ である。

第 2 図に、本発明の多孔質炭素基材 11 の表面の電子顕微鏡写真が示
される。細孔径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の発生は、第 2 図に示す炭素短纖
10 維 12 と樹脂炭化物 13 の結着面での剥離部分 15 や、樹脂炭化物 13
のひび割れ部分 16 に起因するものと考えられる。基材 11 中には、炭
素質粉末 14 が観察される。

一例として、後述する実施例 2 において得られた本発明の多孔質炭素
基材の細孔径分布を水銀圧入法により測定した結果が、第 3 図に示され
15 る。第 3 図のグラフにおいて、横軸が細孔径 (μm)、縦軸が細孔容積 (cc/g)
である。曲線 21 は、小さい細孔径から大きい細孔径への積算
した細孔容積を表している。剥離部分 15 やひび割れ部分 16 が多くな
ると、細孔径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の合計の細孔容積が大きくなる。細
孔径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積が $0.16\ \text{cc/g}$ 以下であると、基
20 材 1 にフッ素樹脂等による撥水处理を施したとき、基材 1 の大幅な導電
性低下を抑制することができる。細孔径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積が
 $0.05\ \text{cc/g}$ 以上であると、炭素短繊維 2 と樹脂炭化物 3 の結着部
分が減少するため基材 1 の柔軟性が向上し、基材 1 のロール化が容易と
なる。細孔径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積のより好ましい範囲は、 0.06
25 0.6 乃至 $0.15\ \text{cc/g}$ であり、更に好ましい範囲は、 0.07 乃至
 $0.14\ \text{cc/g}$ である。ロール化が容易な多孔質炭素基材 1 は、連続

生産が可能であり、パッチ式の生産と比べて、基材の生産性が大幅に向上し、コストダウンが図れる。

多孔質炭素基材 1 の厚さは、0.10 乃至 0.25 mm であることが好ましい。基材 1 の厚さは、せん断力が作用したときの基材 1 の割れ
5 や柔軟性に関係する。厚さが 0.10 mm 未満では、基材 1 を用いて作成されたガス拡散体を用いて作成された燃料電池において、セパレータから基材 1 がせん断力を受けたときに、基材 1 が容易に破壊される。また、厚さが 0.25 mm を超える場合は、基材 1 の柔軟性が大きく低下し、ロール状への巻き取りが難しくなる。基材 1 のより好ましい厚さは、
10 0.11 乃至 0.22 mm であり、更に好ましい厚さは、0.12 乃至 0.16 mm である。

多孔質炭素基材 1 の密度は、0.3 乃至 0.7 g/cm³ であることが好ましく、0.32 乃至 0.60 g/cm³ であることがより好ましく、
0.34 乃至 0.60 g/cm³ であることが更に好ましい。密度が 0.
15 70 g/cm³ を超える場合は、燃料電池のガス拡散体として用いたときの水の排水性が悪くなり、水詰まりを起こし電池性能を低下させるため好ましくない。0.30 g/cm³ 未満の場合は、ガス拡散性が高くなりすぎて固体高分子膜の乾燥を引き起こし、膜の抵抗が高くなるため電池性能が低下し、好ましくない。

20 多孔質炭素基材 1 の空孔率は、70 乃至 90 % であることが好ましい。基材 1 の空孔率が 90 % 以下であると、燃料電池内部の水の排出をより抑制することができて、固体高分子電解質が乾燥してプロトン伝導性が低下するのを抑制することができる。基材 1 の空隙率が 70 % 以上であると、ガス拡散性が向上し、発電効率が向上する。より好ましい空孔率
25 の範囲は、72 乃至 88 % であり、更に好ましい範囲は、75 乃至 85 % である。

本発明の多孔質炭素基材 1 を構成する炭素短繊維 2 の平均繊維径（単繊維の平均繊維径）は、5 乃至 20 μm であることが好ましい。平均繊維径が 5 μm 未満の場合、炭素繊維の種類等にもよるが、基材 1 の柔軟性が低下することがある。また、平均繊維径が 20 μm を超える場合、
5 基材 1 の機械的強度が低下することがある。より好ましい平均繊維径の範囲は、6 乃至 13 μm であり、更に好ましい範囲は、6 乃至 10 μm である。

炭素短繊維 2 は、通常、長尺の炭素繊維を所望の長さにカットすることによって得られる。炭素短繊維 2 の平均繊維長は、3 乃至 20 mm であることが好ましい。平均繊維長が 3 mm 未満の場合、基材 1 の曲げに対する最大荷重等の機械的特性が低下することがある。また、平均繊維長が 20 mm を超える場合、後述する抄造時における繊維の分散性が悪くなり、基材 1 における炭素短繊維 2 の目付のばらつきが大きくなる。より好ましい平均繊維長の範囲は、4 乃至 17 mm であり、更に好ましい範囲は、5 乃至 15 mm である。
15

多孔質炭素基材 1 の細孔ピーク径は、25 乃至 55 μm であることが好ましい。より好ましくは、27 乃至 50 μm の範囲であり、更に好ましくは、30 乃至 45 μm である。細孔ピーク径が 25 μm 未満である場合は、燃料電池のガス拡散体として用いたときの水の排水性が悪くなり、水詰まりを起こし、電池性能を低下させる。細孔ピーク径が 55 μm を越える場合は、ガス透過性が高くなり過ぎて、固体高分子膜の乾燥を引き起こし、膜の抵抗が高くなり、電池性能が低下する。よって、相反する固体高分子膜のプロトン伝導性維持とガス透過性の両機能を兼備できる好ましい細孔ピーク径の範囲は、25 乃至 55 μm である。
20

炭素短繊維 2 を構成する炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル(PAN)系、ピッチ系、レーヨン系等の炭素繊維を用いることができる。
25

なかでも、機械的強度に優れ、しかも、適度な柔軟性を有する基材 1 が得られることから、PAN系やピッチ系、特にPAN系の炭素繊維が好ましい。

多孔質炭素基材 1 は、炭素質粉末 4 を含むことが好ましい。炭素質粉末 4 を含むことにより、基材 1 自体の導電性が向上し、また、樹脂炭化物 3 のひび割れを軽減でき、撥水処理による導電性低下を抑制することができる。

炭素質粉末 4 としては、カーボンブラック、黒鉛、膨張黒鉛、炭素質ミルド繊維等など粉末が好ましく用いられる。これらの内で、カーボンブラックや黒鉛の粉末が更に好ましく、黒鉛粉末が最も好ましい。

炭素質粉末 4 は、重量分率で、1 乃至 60 % の範囲で用いられていることが好ましく、この範囲は、10 乃至 55 % であることがより好ましく、20 乃至 50 % であることが更に好ましい。最も好ましい範囲は、15 乃至 35 % である。

炭素質粉末 4 の量が少な過ぎると、基材 1 の導電性が低くなる。多過ぎる場合には、基材 1 の密度が高くなり、好適な細孔ピーク径が得られず、電池特性が低くなる。基材 1 が炭素質粉末 4 を含むことで、基材 1 の厚さ方向の導電性を向上させることができる。また、樹脂の炭化時に、昇温速度が早い場合には、樹脂部分にひび割れが起こり、得られる基材 1 の厚さ方向の導電性の低下、曲げ強度の低下を引き起こす問題があるが、基材 1 が炭素質粉末 4 を含むことで、昇温速度が速い場合の樹脂のひび割れを防ぐことができる。

かかる効果を得るには、炭素質粉末 4 の粒径は、0.01 乃至 10 μ m であることが好ましく、0.1 乃至 7 μ m であることがより好ましく、1 乃至 5 μ m であることが、基材 1 の曲げ強度向上や、好適な細孔ピーク径を得るために、更に好ましい。

多孔質炭素基材 1 の曲げ最大荷重は、0.25 乃至 2.0 N/cm であることが好ましく、0.27 乃至 1.0 N/cm であることがより好ましく、0.30 乃至 0.70 N/cm であることが更に好ましい。曲
5 げ最大荷重が 0.25 N/cm 以上であると、多孔質炭素基材 1 が壊れ
難くなり、ハンドリング性が向上する。しかし、曲げ最大荷重の増加に
従って、基材 1 の曲げ弾性率が高くなる傾向があるため、曲げ最大荷重
は 2.0 N/cm 以下であることが好ましい。

多孔質炭素基材 1 の曲げ最大荷重変位は、0.7 乃至 2.3 mm である
ことが好ましく、1.0 乃至 2.0 mm であることがより好ましく、
10 1.3 乃至 1.8 mm であることが更に好ましい。曲げ最大荷重変位が
0.7 mm 以上であると、ロール状に巻き取るときに、基材 1 が壊れに
くくなるため、基材 1 をロール状に巻き上げることが容易になる。しか
し、曲げ最大荷重変位の増加に従って、曲げ最大荷重が低くなる傾向が
あるため、曲げ最大荷重変位は 2.3 mm 以下であることが好ましい。

15 多孔質炭素基材 1 の曲げ弾性率は、1 乃至 15 GPa であることが好
ましく、3 乃至 14 GPa であることがより好ましく、5 乃至 13 GPa
であることが更に好ましい。曲げ弾性率が 15 GPa 以下であると、
基材 1 の柔軟性が増すため、基材 1 をロール状に巻き取ることが容易と
なる。しかし、曲げ弾性率が 1 GPa 未満となると、基材 1 が柔らか過ぎ
20 ぎて支持体としての機能が低下し、燃料電池の寿命を早めるため、好ま
しくない。

これらの曲げ最大荷重、曲げ最大荷重変位、曲げ弾性率は、多孔質炭
素基材 1 のハンドリング性を示す指標である。これらの特性を満足する
本発明の多孔質炭素基材 1 は、基材 1 の厚さ、密度、基材 1 を構成する
25 炭素短繊維の平均繊維径などを以下に示す条件に基づき、それぞれを選
択することにより、製造される。

次に、本発明の多孔質炭素基材 1 の製造方法について説明する。第 7 図は、本発明の多孔質炭素基材 1 の製造工程の一形態を説明する工程図である。第 7 図において、本発明の多孔質炭素基材の製造工程は、工程の上流側から下流側方向に順次設けられた各工程からなる。すなわち、炭素短繊維が無作為な方向に分散しているシートを形成する抄紙工程 6 1、得られたシートに樹脂を含浸せしめる樹脂含浸工程 6 2、得られた樹脂含浸シート（前駆体繊維シート）を圧縮処理する圧縮工程 6 3、必要に応じて設けられる樹脂を硬化せしめる後硬化工程 6 4、および、圧縮処理された前駆体繊維シートの樹脂を炭化せしめる炭化工程 6 5 からなる。

本発明の多孔質炭素基材 1 の第一の製造方法は、第 7 図に示される圧縮工程 6 3 に特徴がある。第 8 図に、その圧縮工程 6 3 において用いられる圧縮装置（ホットプレス）の一例が示される。

第一の製造方法は、炭素短繊維と樹脂とからなる前駆体繊維シートを圧縮する圧縮工程 6 3 とこの圧縮工程で圧縮処理された前駆体繊維シートが加熱炉中を連続的に通過する間に、前駆体繊維シートを焼成し、樹脂を炭化させる炭化工程 6 5 とからなる。この製造方法により、例えば、厚さが 0.10 乃至 0.25 mm、密度が 0.3 乃至 0.7 g/cm³ の多孔質炭素基材 1 が製造される。

この製造方法において、第 8 図に示されるように、シート巻出し機 7 1 に装着された前駆体繊維シートロールから所定の長さずつ間欠的に導出された前駆体繊維シート 7 2 は、ホットプレス 7 4 a の上面に取り付けられた熱板 7 5 a とホットプレス 7 4 b の下面に取り付けられた熱板 7 5 b とにより連続加熱加圧される。熱板 7 5 a と熱板 7 5 b との対向面は、互いに平行に配置され、前駆体繊維シート 7 2 は、これらにより面圧を受けながら加熱加圧される。前駆体繊維シート 7 2 が所定の長さ

移動するときは、熱板 7 5 a と熱板 7 5 b は離反せしめられ、シート 7 2 の移動を可能にする。

ここで、連続加熱加圧とは、ホットプレス 7 4 a、7 4 b により、加熱加圧処理を受ける間は、前駆体シート 7 2 の長手方向の移動は停止するが、加熱加圧処理が完了し、ホットプレス 7 4 a、7 4 b が開放された時点で、前駆体繊維シート 7 2 は、長手方向に移動し、シート巻取り機 7 3 に装着されている前駆体繊維シートロールに所定の長さ巻き取られ、一方、次の加熱加圧処理が行われる所定の長さの前駆体繊維シート 7 2 が、巻出し機 7 1 に装着されている前駆体繊維シートロールから引き出される工程における加熱加圧を云う。

換言すれば、連続加熱加圧とは、前駆体繊維シートが、間欠的に所定の長さ移動し、加熱加圧処理を受ける間は、その移動を停止するが、圧縮工程全体において、圧縮処理を受ける前駆体繊維シートは、巻出し機 7 1 から巻取り機 7 3 に至るまで連続している状態で行われる加熱加圧を云う。

従来のベルトプレス、ロールプレスでは、前駆体繊維シートは、長手方向に連続して移動しながら加圧処理を受けるが、そこにおける前駆体繊維シートが受ける加圧の形態は、線圧である。この従来の手法では、枚葉形態の前駆体繊維シートを加圧処理するバッチ式の平板プレスの場合と同等の厚さ精度で、前駆体繊維シートを成形することは困難であった。この困難は、第一の製造方法により解決される。

この第一の製造方法によれば、前駆体繊維シート 7 2 が間欠的に搬送されながら、すなわち、前駆体繊維シート 7 2 の圧縮工程 6 3 における移動と停止が交互に繰り返されながら、前駆体繊維シート 7 2 の加熱加圧処理が行われるため、搬送方向に連続している長尺の前駆体繊維シート 7 2 は、枚葉状に切断されることなく、連続的に加熱加圧処理（緻密

化处理) される。

この際、搬送方向の有効加圧長を L_P 、間欠的に搬送する際の前駆体繊維シート 72 の送り量を L_F とするとき、 L_F / L_P の値は、0.04 乃至 0.98 であることが好ましく、0.05 乃至 0.45 であることがより好ましい。 L_F / L_P の値が小さいと、加熱加圧による緻密化効果をより平均化することができるが、処理時間における、ホットプレス 74 a、74 b の開閉、前駆体繊維シート 72 の送りに要する時間比率が増大し、生産効率が悪くなる。また、 L_F / L_P の値が 0.98 を越えると、送り量の誤差などによって、 L_F / L_P 値が 1 を越えた場合に、加圧されない部分が生じる問題が発生する。

ここで、有効加圧長 L_P とは、前駆体繊維シート 72 が熱板 75 a、75 b と接し、加熱加圧される部分の長さを云う。また、送り量 L_F とは、ホットプレス 74 a、74 b を開いた際に、搬送方向に送り出される（または引き取られる）前駆体繊維シート 72 の 1 回当たりの搬送量を云う。

互いに平行な熱板 75 a、75 b での加熱加圧条件としては、温度が 140 乃至 300℃、面圧が 0.1 乃至 40 MPa、加熱加圧時間が 0.2 乃至 15 分であることが好ましい。

互いに平行な熱板 75 a、75 b とは、少なくともその 50% 以上の面積において、平行度が 1 mm 以下であるものを云う。平行度とは、熱板上に配した鉛片を加熱加圧変形させ、変形後の鉛片の厚さの最大値と最小値の差を云う。両方の熱板 75 a、75 b の材質は同じであっても良いが、違うものを用いることもできる。例えば、片方の熱板をステンレス製とし、もう片方の熱板をシリコンゴム製としても良い。

加熱加圧処理における処理温度は、160 乃至 300℃であることが好ましく、170 乃至 230℃であることが更に好ましい。温度が低過

ぎる場合、加熱加圧による前駆体繊維シートの緻密化効果が不十分で、特に 140℃未満ではその効果が小さい。温度が高過ぎる場合、空気中での前駆体繊維シートの酸化が進行し、強度低下などの問題を起こす。

加熱加圧処理における面圧は、2乃至25MPaであることが好ましく、3乃至15MPaであることがより好ましく、4乃至8MPaであることが更に好ましい。圧力が低いと、前駆体繊維シートの緻密化効果が不十分となる。圧力が高いと、前駆体繊維シートを曲げたときに繊維の座屈ないしは繊維間の剥離によると思われる線状の模様が発生する。

また、焼成後の多孔質炭素基材の気体透過性が低下して燃料電池のガス拡散体として良好な特性が発揮されなくなる。更に、また、加圧面であるプレス面や離型紙に、前駆体繊維シートが接着する等の問題が起こる。更に、プレス設備も、25MPaで1m²を加圧するためには、2,550tfの加圧力が必要となり、大規模なプレスシステムを用いるか、生産効率を落とし1回当たりの処理面積を小さくすることが必要となる。

加熱加圧時間は、好ましくは1.5乃至10分、更に好ましくは3.5乃至6分である。加熱加圧時間が短いと、加熱加圧による前駆体繊維シートの緻密化効果が十分得られない。また、6分を超える加熱加圧を行っても、それ以上の緻密化効果の増大はあまり期待できない。

このように焼成前の前駆体繊維シートを、間欠的に搬送しながら互いに平行な熱板で連続加熱加圧することで、今まで願望されていたが具体的な手段がなかったために行うことができなかった焼成前の前駆体繊維シートの連続緻密化処理が可能となった。

前駆体繊維シートとしては、炭素繊維のチョップド糸（短繊維）等をフェノール樹脂、PVA樹脂等のバインダで結着してなる紙がある。

前駆体繊維シートに含まれる樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂等の

熱硬化性樹脂や、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂等の熱可塑性樹脂がある。前駆体繊維シートに含まれるこれらの樹脂は、シートに含浸された状態で含まれているのが一般的であるが、繊維状の形態でシートに含まれていても良い。

5 樹脂は、未硬化または未固化の状態であっても良いが、未硬化または未固化の場合は、圧縮処理と同時に、硬化または固化するものが好ましい。樹脂が未硬化または未固化の場合には、平行な熱板での加熱加圧における面圧は、加熱加圧中の樹脂流出を防ぐため、好ましくは0.1乃至3 MPa、より好ましくは0.2乃至1.5 MPaである。

10 炭化工程65の一例は、第9図に示される。第9図において、圧縮処理された前駆体繊維シート81（第8図における巻取り機73に收容された前駆体繊維シート）は、巻出し機82から巻き出された後、搬送ロール83によって運ばれ、無端コンベヤベルト84によって加熱炉（前炭化処理用加熱炉）85内に導入される。加熱炉85内は、温度300乃至1,200℃の不活性ガス雰囲気下に保たれていて、圧縮処理され、
15 前駆体繊維シート81は、無端コンベヤベルト84によって無緊張下に搬送されている間に、前炭化処理される。

前炭化処理された前駆体繊維シート86は、次いで搬送ロール87、無端コンベヤベルト88によって次の加熱炉（炭化処理用加熱炉）89
20 内に導入される。加熱炉89も加熱炉85と同様に構成されているが、雰囲気は、温度1,200乃至3,000℃の不活性ガス雰囲気下に保たれている。前炭化処理された前駆体繊維シート86は、無端コンベヤベルト88によって無緊張下に搬送されている間に、炭化処理され、多孔質炭素基材90となる。多孔質炭素基材90は、搬送ロール91によ
25 って、たとえば、巻取り機92へと搬送される。

互いに平行な熱板での圧縮工程63、前炭化処理用加熱炉および炭化

処理用加熱炉からなる炭化工程 6 5 をそれぞれ独立して行っているが、これは、各工程を独立させることによって、それぞれの工程に適した加工速度で処理を行うことができ、設備規模の最適化が行い易くするためである。しかしながら、これに限られたものではなく、それぞれの工程
5 でシートを巻取らずに、それぞれの工程を連続して通過するようにしても良い。

本発明の多孔質炭素基材 1 の第二の製造方法は、第 7 図における樹脂含浸工程 6 2 での炭素質粉末の添加と、炭化工程 6 5 における焼成条件の適正化に特徴がある。

10 第二の製造方法は、抄紙工程 6 1、樹脂含浸工程 6 2 および圧縮工程 6 4 からなる中間基材製造工程と得られた中間基材(前駆体繊維シート)を炭化する炭化工程 6 5 とからなる。この樹脂含浸工程 6 2 は、抄紙工程 6 1 で得られた炭素短繊維が無作為な方向に分散した炭素短繊維シートに、熱硬化性樹脂と炭素質粉末を混合したものを含浸せしめることを
15 特徴とする。また、炭化工程 6 5 は、熱硬化性樹脂と炭素質粉末を含むシートを加熱して熱硬化性樹脂を炭素化せしめることを特徴とする。炭化工程において、単に連続焼成炉を用いただけでは、樹脂の急激な炭化収縮により、樹脂炭化物と炭素繊維との結着面での剥離が大量に生じたり、樹脂炭化物部分に著しいひび割れが生じたりする場合がある。この
20 問題が、第二の製造方法により解決される。

中間基材製造工程は、炭素短繊維シートを製造する第 1 工程と得られた炭素短繊維シートに樹脂を含浸せしめる第 2 工程を有する。

第 1 工程は、好適な長さに切断した炭素繊維(炭素短繊維)を水中に均一に分散させる工程、分散している炭素繊維を金網上に抄造する工程、
25 抄造した炭素短繊維シートをポリビニルアルコールの水溶液に浸漬する工程、および、浸漬したシートを引き上げて乾燥させる工程とからなる。

第1工程におけるポリビニルアルコールは、炭素短繊維同士を結着するバインダーの役目を果たす。第1工程により、炭素短繊維が無作為な方向に分散した状態において、それらがバインダーにより結着された状態の炭素短繊維のシートが製造される。

- 5 第2工程は、熱硬化性樹脂の溶液中に炭素質粉末を分散せしめた液に、第1工程で製造された炭素短繊維シートを浸漬する工程、浸漬されたシートを引き上げて、90℃で3分間乾燥させる工程、および、乾燥後のシートを145℃の温度下に0.69MPaの圧力を25分間加えて、熱硬化性樹脂（例えば、レゾール型フェノール樹脂）を硬化させる工程
10 からなる。第2工程の終了により、シート状の中間基材の製造が完了する。

- 中間基材においては、炭素繊維100重量部に対して、熱硬化性樹脂が20乃至300重量部、および、炭素質粉末が1乃至200重量部の関係にあることが好ましい。熱硬化性樹脂が、30乃至250重量部、
15 炭素質粉末が、10乃至160重量部の関係であることがより好ましい。また、熱硬化性樹脂が40乃至200重量部、炭素質粉末が20乃至120重量部の関係であることが更に好ましい。

- 熱硬化性樹脂の量が少なくなり過ぎると、得られる多孔質炭素基材が厚くなり過ぎ、厚さ方向の導電性が低下する。熱硬化性樹脂の量が多くなり過ぎると、得られる多孔質炭素基材の密度が高く、細孔径が小さくなり過ぎ、燃料電池のガス拡散体として用いたときの水の排水性が悪くなり、電池性能が低下する。
20

- 炭素質粉末の量が少なくなり過ぎると、得られる多孔質炭素基材の導電性向上の効果が得られない。炭素質粉末の量が多くなり過ぎると、熱硬化性樹脂の場合と同様に、得られる多孔質炭素基材の密度が高く、細孔径が小さくなり過ぎる。
25

炭素短繊維の長さは、3乃至20 mmであることが好ましく、5乃至15 mmであることがより好ましい。これにより、炭素短繊維を液中に分散させ、それを抄紙して炭素短繊維シートを得る際に、炭素短繊維の液中での分散性が向上する。

- 5 炭素短繊維の繊維径は、5乃至20 μm であることが好ましく、5乃至13 μm であることがより好ましく、特に、繊維径が、5乃至10 μm である場合、得られる多孔質炭素基材に好適な細孔径を有する細孔が形成され易くなる。

- 10 炭素質粉末としては、黒鉛、カーボンブラック、炭素質ミルド繊維、膨張黒鉛等の粉末を用いることができる。導電性向上や好適な細孔径を得るために、黒鉛あるいはカーボンブラックの粉末を用いることが好ましく、黒鉛の粉末を用いることがより好ましい。

- 15 炭素質粉末の重量分率は、1乃至60%であることが好ましく、10乃至55%であることがより好ましく、20乃至50%であることが更に好ましい。炭素質粉末が少な過ぎると、得られる多孔質炭素基材の導電性が低くなる。多過ぎる場合には、得られる多孔質炭素基材の密度が高くなり、好適な細孔径が得られず、電池特性が低くなる。

- 20 炭素質粉末の使用により、多孔質炭素基材の厚さ方向の導電性を向上させることができる。また、炭化工程における昇温速度が速い場合には、樹脂部分にひび割れが起こり、基材の厚さ方向の導電性の低下、曲げ強度の低下を引き起こす問題があるが、炭素質粉末の使用により、昇温速度が速い場合の樹脂のひび割れを防ぐことができる。

- 25 かかる効果を得るには、炭素質粉末の粒径は、0.01乃至10 μm であることが好ましく、0.01乃至7 μm であることがより好ましい。炭素質粉末の粒径は、0.01乃至5 μm であることが、基材の曲げ強度向上や、好適な細孔径を得るために、更に好ましい。

熱硬化性樹脂には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を用いることができる。炭化後の樹脂炭化物量が多いため曲げ強度が高く、厚さ方向の導電性が高くなるフェノール樹脂を用いることがより好ましい。

フェノール樹脂は、合成の際に金属触媒やアルカリ触媒を用いていないものを使用するのが好ましい。フェノール樹脂には、合成の際に酸触媒を用いるノボラック型フェノール樹脂、アルカリ触媒を用いるアルカリレゾール型フェノール樹脂、アンモニア触媒を用いるアンモニアレゾール型フェノール樹脂等がある。

フェノール樹脂中にナトリウムやカルシウムなどのイオンが存在すると、これらの金属イオンが固体高分子型電解質膜のプロトン伝導性の低下を引き起こし、電池性能が低下すると云う問題がある。

そこで、フェノール樹脂としては、アンモニアレゾール型フェノール樹脂Rやノボラック型フェノール樹脂Nを用いることが好ましく、両者の混合物を用いるのが曲げ強度向上のために好ましい。両者の混合比率は、Rが多くなり過ぎると、基材の曲げ強さが低くなり、厚さ方向の電気抵抗が高くなること、Nが多くなり過ぎると、後の加熱工程における混合樹脂が充分固くならず扱い難くなること、また、樹脂の炭素化時に残る炭素分が少なくなってしまう。このことから、 $R:N=2:1$ 乃至 $1:3$ であることがより好ましく、 $R:N=3:2$ 乃至 $1:2$ であることが更に好ましい。

フェノール樹脂100重量部に対して、炭素質粉末の量は、300重量部以下であることが好ましく、200重量部以下であることがより好ましく、150重量部以下であることが更に好ましい。樹脂の量に対して炭素質粉末の量が多過ぎると、樹脂炭化物が、炭素繊維と炭素質粉末とを十分に結着できず、炭素質粉末の粉落ちの問題が起こる。

得られたシート状の中間基材は、前駆体繊維シートとして、炭化工程

65において、炭化処理を受ける。この間に、熱硬化性樹脂は、加熱され、炭素化される。

炭化工程65における昇温速度は、10乃至1,000℃/分であることが好ましく、50乃至750℃/分であることがより好ましく、100乃至500℃/分であることが更に好ましい。昇温速度が遅過ぎる場合、生産性が低下する。速過ぎる場合には、炭化に伴う収縮率が小さいため、多孔質炭素基材が厚くなり、厚さ方向の導電性が低下する。

炭化工程65における加熱温度は、1,200℃以上であることが好ましく、1,500℃以上であることがより好ましく、1,800℃以上であることが更に好ましい。加熱温度が低過ぎると、加熱後の多孔質炭素基材中に不純物が多く残り、燃料電池のガス拡散体として用いた際に、固体高分子膜のプロトン伝導を妨げ、電池性能を低下させる。加熱温度は、2,500℃以下であることが好ましく、2,200℃以下であることがより好ましく、2,000℃以下であることが更に好ましい。

本発明の多孔質炭素基材の第三の製造方法は、第7図における後硬化工程64を有すること、および、炭化工程65における昇温速度の向上に特徴がある。

第三の製造方法は、炭素短繊維をバインダで結着して製造された紙（シート）と熱硬化性樹脂とを含む前駆体繊維シートを、加熱炉中を連続的に搬送しながら焼成して多孔質炭素基材を製造する方法において、焼成前の前駆体繊維シートに含まれる熱硬化性樹脂の硬化度を70%以上とすることからなる。

熱硬化性樹脂の硬化度を70%以上とすると、樹脂中の共有結合の三次元ネットワーク化が進むため、焼成時の樹脂の熱分解が抑制されて、樹脂の炭化収率が向上する。これにより、焼成時における樹脂の炭化収縮が抑制されるため、多孔質炭素基材中の、炭素繊維と樹脂炭化物の結

着面での剥離や、樹脂炭化物のひび割れを抑えることができる。

硬化度が70%未満であると、樹脂の炭化収率が低下し、樹脂炭化物の剥離やひび割れが増大する。前駆体繊維シートに含まれる熱硬化性樹脂の硬化度は、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更に好ましく、100%であることが最も好ましい。硬化度が100%とは、樹脂の硬化反応が完全に進行した状態を云い、前述したDSC法において、樹脂の残存硬化発熱によるピークが見られないことを云う。

DSC法による前駆体繊維シートの残存硬化発熱量の測定結果の一例が、第6図に示される。第6図において、横軸は温度(°C)、縦軸は熱流(mW)を示している。縦軸において、上方が吸熱側、下方が発熱側である。サンプルとして、後述する実施例1の樹脂含浸後で加熱加圧前の前駆体繊維シートを用いた。

第6図において、温度50乃至60°Cに見られる上に凸のピーク51は、前駆体繊維シートに含まれる残存溶媒の揮発による吸熱ピークを示し、200°C付近に見られる下に凸のピーク52は、前駆体繊維シートに含まれる熱硬化性樹脂の硬化反応による発熱ピークを示している。下に凸のピーク52を含む部分曲線53により描かれる谷部の両側上端を結ぶように、破線で示す補助線54を引く。曲線53と破線54で囲まれた斜線で示す部分55の面積と、表2に示した昇温速度(10°C/分)および試料量(2.6mg)から、残存硬化発熱量 Q_a を算出したところ、46J/gであった。硬化度を求める前駆体繊維シートの単位重量当たりの残存硬化発熱量 Q_b も同様に求めることができ、得られた Q_a 、 Q_b から、前記式(Ⅱ)を用いて硬化度を求めることができる。

硬化度を70%以上とするために、炭素短繊維紙に熱硬化性樹脂を含浸した後、加熱加圧することにより得られた前駆体繊維シートを、14

0乃至300℃の温度で更に加熱することからなる後硬化工程64を、圧縮工程63と炭化工程65との間に、介在させることが好ましい。

後硬化工程64における加熱温度は、160乃至280℃であることがより好ましく、180乃至260℃であることが更に好ましい。硬化
5 反応を効率的に促進させるために、後硬化工程64における加熱温度は、前駆体繊維シートを加熱加圧により圧縮成形するときの温度よりも高い温度に設定するのが好ましい。後硬化工程64における加熱温度が140℃よりも低いと、硬化反応の進行が遅くなり、300℃よりも高いと、前駆体繊維シートの酸化が進行し、強度低下などの問題を起こす。

10 後硬化工程64における前駆体繊維シートの加熱時間は、1乃至180分であることが好ましく、2乃至120分であることがより好ましく、3乃至60分であることが更に好ましい。加熱時間が1分未満であると、硬化の進行が不十分となり、180分より大きいと、酸化により前駆体繊維シートの強度低下を引き起こし、また、多孔質炭素基材の生産性を
15 低下させる。

後硬化工程64における加熱は、前駆体繊維シートを上記温度に設定したオープンの中を連続的に走行させることにより、行っても良いし、ロール状に巻き取った前駆体繊維シートをそのまま、上記温度に設定したオープンに入れて、パッチ式で行っても良い。

20 このように、第三の製造方法により、前駆体繊維シートに含まれる熱硬化性樹脂の硬化度を高め、焼成時の炭化収縮を抑制することにより、連続焼成における昇温速度を向上させても、十分な物性を維持することが
できる多孔質炭素基材1の製造方法が提供される。

昇温速度は、500乃至10,000℃/分であることが好ましく、
25 700乃至6,000℃/分であることがより好ましく、1,000乃至4,000℃/分であることが更に好ましい。

5 以上のように、熱硬化性樹脂の硬化度を70%以上とすることで、連続焼成における熱硬化性樹脂の急激な炭化収縮による樹脂炭化物の剥離やひび割れが防止され、更には、連続焼成における昇温速度を上げる、つまり、多孔質炭素基材の生産性を向上させ、製造コストを低減させることができる。

実施例

以下の実施例における電気抵抗、燃料電池電圧は、次の方法を用いて測定した。

電気抵抗の測定：

10 多孔質炭素基材をPTFE水系ディスパージョンに浸漬後引き上げて乾燥した。多孔質炭素基材へのPTFEの付着量は、20重量%とした。得られた基材を380℃で熱処理した。熱処理された基材から、2.0cm×2.5cmの大きさの基材を切り出し、これを試験片とした。

試験片を、金メッキを施したステンレス製の2枚の電極で挟み、1.0MPaの加圧下に、電極間に1Aの電流を流し、そのときの電圧降下を測定した。測定された電圧降下値を用い、次の式(IV)に基づき、電気抵抗値を求めた。

$$R = V \times 2.0 \times 2.5 \times 1,000 \quad (\text{IV})$$

ここで、R：電気抵抗 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)、V：電圧降下 (V) である。

20 燃料電池のガス拡散体として多孔質炭素基材を用いる場合、フッ素樹脂等を用いて撥水性を付与するのが一般的である。多孔質炭素基材を撥水処理したガス拡散体の厚さ方向の電気抵抗は、燃料電池のオーム損による電圧降下を示す指標となり、電気抵抗が低いものが、優れていると判定した。

25 燃料電池電圧の測定：

まず、以下のようにして、ガス拡散体を用意する。多孔質炭素基材を

P T F E 水系ディスパーションに浸漬後引き上げて乾燥した。多孔質炭素基材への P T F E の付着量は、20 重量%とした。得られた基材上に、カーボンブラックと P T F E との混合物を塗布し、380℃で熱処理することにより、基材にガス拡散層を形成した。

- 5 カーボンブラックと P T F E との混合物におけるそれぞれの比率は、8 : 2、基材への塗布量は、約 $2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である。

次に、N a f i o n 1 1 2 (E . I . d u P o n t d e N e m
o u r s a n d C o m p a n y 製) の膜の両面に、触媒である白金担持カーボンと N a f i o n との混合物を付着させ、膜-触媒シートを用意した。

10

触媒である白金の担持量は、約 $0.5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である。膜-触媒シートを、カーボン層を内側に向けた 2 枚のカーボン層付き基材で挟んで、温度 130℃、圧力 3 M P a で加熱加圧して一体化し、膜-電極接合体 (M E A) を得た。

- 15 この M E A を、溝付きセパレータに挟んで、常法により、電流密度 $1 \text{ A} / \text{cm}^2$ における電圧を測定した。電池温度は 70℃、水素ガス 80℃で加湿し、ガス圧力は大気圧である。 $1 \text{ A} / \text{cm}^2$ における水素利用率は 70%、空気利用率は 40% である。測定された電圧が高いものが、優れていると判定した。

20 実施例 1

炭素繊維 (東レ株式会社製ポリアクリロニトリル系炭素繊維“トレカ” T-300-6K、平均単繊維径: $7 \mu\text{m}$ 、単繊維数: 6,000 本) を 12mm の長さにカットし、水を抄造媒体として連続的に抄造し、更にポリビニルアルコールの 10 重量%水性分散液に浸漬し、乾燥して、

25 炭素短繊維の目付が約 $32 \text{ g} / \text{m}^2$ の長尺の炭素短繊維紙を製造し、これをロール状に巻き取った。ポリビニルアルコールの付着量は、炭素短

繊維紙 100 重量部に対して 20 重量部に相当する。

黒鉛粉末（中越黒鉛工業所社製鱗片状黒鉛 B F - 5 A、平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ ）、フェノール樹脂、メタノールを 1 : 4 : 16 の重量比で混合した分散液を用意した。炭素短繊維紙 100 重量部に対してフェノール樹脂が
5 110 重量部になるように、炭素短繊維紙に分散液を連続的に含浸し、
90℃で3分間乾燥することにより、樹脂含浸炭素繊維紙を得て、これを
ロール状に巻き取った。フェノール樹脂としては、レゾール型フェノール樹脂とノボラック型フェノール樹脂とを 1 : 1 の重量比で混合した樹脂を用いた。

10 ホットプレス 74 a、74 b（株式会社カワジリ社製 100 t プレス）を用い、熱板 75 a、75 b が互いに平行となるようセットした。熱板温度 170℃、面圧 0.8 MPa で、プレスの開閉を繰り返しながら、樹脂含浸炭素繊維紙を、熱板間に、間欠的に搬送しつつ、同じ箇所が延べ6分間加熱加圧されるよう圧縮処理した。この際、熱板 75 a、75
15 b の有効加圧長 LP は 1,200 mm で、間欠的に搬送する際の前駆体繊維シート 72 の送り量 LF は 100 mm とし、 $LF/LP = 0.08$ とした。すなわち、30 秒の加熱加圧、型開き、炭素繊維紙の送り（120 mm）、を繰り返すことによって、圧縮処理を行った。圧縮成形されたシートは、巻取り機 73 により、ロール状に巻き取られた。

20 圧縮成形した樹脂含浸炭素繊維紙を巻き取ったロールを、200℃に設定したオープン中で2時間加熱することにより、炭素繊維紙に含まれる熱硬化性樹脂の後硬化処理を行った。後硬化処理後の熱硬化性樹脂の硬化度は 100% であった。

樹脂の後硬化処理をした炭素繊維紙を前駆体繊維シート 81 として、
25 窒素ガス雰囲気中に保たれた、最高温度が 2,000℃の加熱炉 89 に導入し、加熱炉内を連続的に走行させながら、約 500℃/分（650℃

までは、400℃/分、650℃を超える温度では、550℃/分)の昇温速度で焼成し、ロール状に巻き取った。

得られた多孔質炭素基材1の諸元、製造条件および評価結果を以下に示す。

5	細孔径が10μm以下の細孔の容積	: 0.07 cc/g
	厚さ	: 0.13 mm
	空隙率	: 78%
	炭素短繊維の平均繊維径	: 7 μm
	曲げ最大荷重	: 0.59 N/cm
10	曲げ最大荷重変位	: 1.70 mm
	曲げ弾性率	: 12 GPa
	炭素質粉末の粒径	: 5 μm
	炭素質粉末の重量分率	: 13%
	炭素短繊維の平均繊維長	: 12 mm
15	密度	: 0.44 g/cm ³
	細孔ピーク径	: 38 μm
	炭化工程の昇温速度	: 500℃/分
	前駆体繊維シートに含まれる	
	熱硬化性樹脂の硬化度	: 100%
20	電気抵抗	: 9 mΩ·cm ²
	燃料電池電圧	: 0.49 V

実施例 2

圧縮成形した樹脂含浸炭素繊維紙の後硬化処理を行わなかった以外は、実施例1と同様にして、多孔質炭素基材1を製造した。

25	得られた多孔質炭素基材1の諸元、製造条件および評価結果を以下に示す。	
----	------------------------------------	--

	細孔径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積	: $0.07\ \text{cc/g}$
	厚さ	: $0.16\ \text{mm}$
	空隙率	: $83\ \%$
	炭素短繊維の平均繊維径	: $7\ \mu\text{m}$
5	曲げ最大荷重	: $0.49\ \text{N/cm}$
	曲げ最大荷重変位	: $1.47\ \text{mm}$
	曲げ弾性率	: $9\ \text{GPa}$
	炭素質粉末の粒径	: $5\ \mu\text{m}$
	炭素質粉末の重量分率	: $13\ \%$
10	炭素短繊維の平均繊維長	: $12\ \text{mm}$
	密度	: $0.35\ \text{g/cm}^3$
	細孔ピーク径	: $39\ \mu\text{m}$
	炭化工程の昇温速度	: $500\ ^\circ\text{C/分}$
	前駆体繊維シートに含まれる	
15	熱硬化性樹脂の硬化度	: $78\ \%$
	電気抵抗	: $12\ \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
	燃料電池電圧	: $0.47\ \text{V}$

実施例 3

炭化工程における昇温速度を約 $1,600\ ^\circ\text{C/分}$ ($650\ ^\circ\text{C}$ までは、
 20 $1,300\ ^\circ\text{C/分}$ 、 $650\ ^\circ\text{C}$ を超える温度では、 $1,700\ ^\circ\text{C/分}$) と
 した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質炭素基材 1 を製造した。

得られた多孔質炭素基材 1 の諸元、製造条件および評価結果を以下に
 示す。

	細孔径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積	: $0.05\ \text{cc/g}$
25	厚さ	: $0.14\ \text{mm}$
	空隙率	: $80\ \%$

	炭素短繊維の平均繊維径	: 7 μ m
	曲げ最大荷重	: 0. 6 7 N / c m
	曲げ最大荷重変位	: 1. 4 6 m m
	曲げ弾性率	: 1 2 G P a
5	炭素質粉末の粒径	: 5 μ m
	炭素質粉末の重量分率	: 1 3 %
	炭素短繊維の平均繊維長	: 1 2 m m
	密度	: 0. 4 1 g / c m ³
	細孔ピーク径	: 3 9 μ m
10	炭化工程の昇温速度	: 1 6 0 0 $^{\circ}$ C / 分
	前駆体繊維シートに含まれる	
	熱硬化性樹脂の硬化度	: 1 0 0 %
	電気抵抗	: 1 0 m Ω \cdot c m ²
	燃料電池電圧	: 0. 4 9 V

15 実施例 4

次に説明される以外の製造条件は、実施例 2 と同様にして、多孔質炭素基材 1 を得た。

炭素短繊維紙に含浸する分散液を、黒鉛、フェノール樹脂、メタノールを 1 : 4 0 : 1 6 0 の重量比で混合した分散液とした。炭素短繊維紙
20 1 0 0 重量部に対してフェノール樹脂が 1 4 7 重量部になるように、炭素短繊維紙に分散液を連続的に含浸した。

得られた多孔質炭素基材 1 の諸元、製造条件および評価結果を以下に示す。

	細孔径が 1 0 μ m 以下の細孔の容積	: 0. 1 1 c c / g
25	厚さ	: 0. 1 5 m m
	空隙率	: 8 0 %

	炭素短繊維の平均繊維径	: $7 \mu\text{m}$
	曲げ最大荷重	: 0.31 N/cm
	曲げ最大荷重変位	: 1.71 mm
	曲げ弾性率	: 6 GPa
5	炭素質粉末の粒径	: $5 \mu\text{m}$
	炭素質粉末の重量分率	: 1%
	炭素短繊維の平均繊維長	: 12 mm
	密度	: 0.36 g/cm^3
	細孔ピーク径	: $41 \mu\text{m}$
10	炭化工程の昇温速度	: 500°C/分
	前駆体繊維シートに含まれる	
	熱硬化性樹脂の硬化度	: 81%
	電気抵抗	: $23 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
	燃料電池電圧	: 0.46 V

15 比較例 1

炭素繊維（東レ株式会社製ポリアクリロニトリル系炭素繊維“トレカ”
 T-300-6K、平均単繊維径： $7 \mu\text{m}$ 、単繊維数：6,000本）
 を 12 mm の長さにカットし、水を抄造媒体として連続的に抄造し、更
 にポリビニルアルコールの10重量%水性分散液に浸漬し、乾燥して、
 炭素短繊維の目付が約 50 g/m^2 の長尺の炭素短繊維紙を製造し、こ
 れをロール状に巻き取った。ポリビニルアルコールの付着量は、炭素短
 繊維紙100重量部に対して20重量部に相当する。

フェノール樹脂とメタノールを1：4の重量比で混合した溶液を用意
 した。炭素短繊維紙100重量部に対してフェノール樹脂が150重量
 部になるように、炭素短繊維紙に溶液を連続的に含浸し、 90°C で3分
 間乾燥することにより、樹脂含浸炭素繊維紙を得て、これをロール状に

巻き取った。フェノール樹脂としては、レゾール型フェノール樹脂とノボラック型フェノール樹脂とを1:1の重量比で混合した樹脂を用いた。

ロールから樹脂含浸炭素繊維紙を引き出して裁断し、得られた裁断片から所定の大きさを有する樹脂含浸炭素繊維紙を切り出した。ここに、
5 所望の枚数の枚葉炭素繊維紙が用意された。

ホットプレス74a、74b（株式会社カワジリ社製100tプレス）を用い、熱板75a、75bが互いに平行となるようセットした。熱板温度150℃、面圧0.5MPaで、30分間加熱加圧されるよう、枚葉炭素繊維紙を一枚毎に熱板間に位置せしめ、圧縮処理した。

10 圧縮成形した炭素繊維紙を前駆体繊維シートとして、窒素ガス雰囲気
に保たれたバッチ式の加熱炉で、最高温度が2,000℃で、約1.4℃
/分（800℃までは、1℃/分、800℃を超える温度では、2℃/
分）の昇温速度で焼成した。

15 得られた多孔質炭素基材の諸元、製造条件および評価結果を以下に示す。

	細孔径が10μm以下の細孔の容積	: 0.04cc/g
	厚さ	: 0.19mm
	空隙率	: 78%
	炭素短繊維の平均繊維径	: 7μm
20	曲げ最大荷重	: 0.86N/cm
	曲げ最大荷重変位	: 1.03mm
	曲げ弾性率	: 12GPa
	炭素短繊維の平均繊維長	: 12mm
	密度	: 0.45g/cm ³
25	細孔ピーク径	: 36μm
	炭化工程の昇温速度	: 1.4℃/分

前駆体繊維シートに含まれる

熱硬化性樹脂の硬化度	: 55 %
電気抵抗	: $9 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
燃料電池電圧	: 0.49 V

5 比較例 2

炭素繊維（東レ株式会社製ポリアクリロニトリル系炭素繊維“トレカ” T-800H-6K、平均単繊維径：5 μm 、単繊維数：6,000本）を用いた以外は、比較例1と同様にして、多孔質炭素基材を製造した。

得られた多孔質炭素基材の諸元、製造条件および評価結果を以下に示す。

10	細孔径が10 μm 以下の細孔の容積	: 0.04 cc/g
	厚さ	: 0.18 mm
	空隙率	: 76 %
	炭素短繊維の平均繊維径	: 5 μm
15	曲げ最大荷重	: 0.64 N/cm
	曲げ最大荷重変位	: 1.53 mm
	曲げ弾性率	: 16 GPa
	炭素短繊維の平均繊維長	: 12 mm
	密度	: 0.48 g/cm^3
20	細孔ピーク径	: 24 μm
	炭化工程の昇温速度	: 1.4 $^{\circ}\text{C/分}$
	前駆体繊維シートに含まれる	
	熱硬化性樹脂の硬化度	: 63 %
	電気抵抗	: $9 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
25	燃料電池電圧	: 0.33 V

比較例 3

炭化工程において連続焼成炉を用い、昇温速度を約 $500^{\circ}\text{C}/\text{分}$ (650°C までは、 $400^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、 650°C を超える温度では、 $550^{\circ}\text{C}/\text{分}$) とした以外の製造条件は、実施例 1 と同様にして、多孔質炭素基材を製造した。

5 得られた多孔質炭素基材の諸元、製造条件および評価結果を以下に示す。

	細孔径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積	: $0.17\ \text{cc}/\text{g}$
	厚さ	: $0.25\ \text{mm}$
	空隙率	: $84\ \%$
10	炭素短繊維の平均繊維径	: $7\ \mu\text{m}$
	曲げ最大荷重	: $0.44\ \text{N}/\text{cm}$
	曲げ最大荷重変位	: $0.77\ \text{mm}$
	曲げ弾性率	: $6\ \text{GPa}$
	炭素短繊維の平均繊維長	: $12\ \text{mm}$
15	密度	: $0.32\ \text{g}/\text{cm}^3$
	細孔ピーク径	: $40\ \mu\text{m}$
	炭化工程の昇温速度	: $500^{\circ}\text{C}/\text{分}$
	前駆体繊維シートに含まれる	
	熱硬化性樹脂の硬化度	: $57\ \%$
20	電気抵抗	: $39\ \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
	燃料電池電圧	: $0.42\ \text{V}$

比較例 4

炭素短繊維の目付が約 $25\ \text{g}/\text{m}^2$ の長尺の炭素短繊維紙を得た以外は、比較例 1 と同様にして、多孔質炭素基材を得た。

25 得られた多孔質炭素基材の諸元、製造条件および評価結果を以下に示す。

	細孔径が $10 \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積	: 0.03 cc/g
	厚さ	: 0.10 mm
	空隙率	: 79%
	炭素短繊維の平均繊維径	: $7 \mu\text{m}$
5	曲げ最大荷重	: 0.21 N/cm
	曲げ最大荷重変位	: 2.45 mm
	曲げ弾性率	: 9 GPa
	炭素短繊維の平均繊維長	: 12 mm
	密度	: 0.43 g/cm^3
10	細孔ピーク径	: $37 \mu\text{m}$
	炭化工程の昇温速度	: 1.4°C/分
	前駆体繊維シートに含まれる	
	熱硬化性樹脂の硬化度	: 62%
	電気抵抗	: $9 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
15	燃料電池電圧	: 0.49 V

比較例 5

炭素短繊維の目付が約 25 g/m^2 の長尺の炭素短繊維紙を得た以外は、比較例 1 と同様にして、多孔質炭素基材を得た。

得られた多孔質炭素基材の諸元、製造条件および評価結果を以下に示す。

20	細孔径が $10 \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積	: 0.04 cc/g
	厚さ	: 0.28 mm
	空隙率	: 78%
	炭素短繊維の平均繊維径	: $7 \mu\text{m}$
25	曲げ最大荷重	: 2.19 N/cm
	曲げ最大荷重変位	: 0.64 mm

- 曲げ弾性率 : 12 GPa
 炭素短繊維の平均繊維長 : 12 mm
 密度 : 0.45 g/cm³
 細孔ピーク径 : 36 μm
 5 炭化工程の昇温速度 : 1.4 °C/分
 前駆体繊維シートに含まれる
 熱硬化性樹脂の硬化度 : 58 %
 電気抵抗 : 11 mΩ · cm²
 燃料電池電圧 : 0.03 V
 10 以上の実施例および比較例について、多孔質炭素基材の諸元、製造条件および評価結果のうちの主要なものを表3にまとめて示す。

表 3

	細孔 ピーク径 [μm]	10 μm 以下 の細孔 容積 [cc/g]	厚さ [mm]	平均 繊維径 [μm]	最大 荷重 [N/cm]	最大 荷重 変位 [mm]
実施例 1	38	0.07	0.13	7	0.59	1.70
実施例 2	39	0.07	0.16	7	0.49	1.47
実施例 3	39	0.05	0.14	7	0.67	1.46
実施例 4	41	0.11	0.15	7	0.31	1.71
比較例 1	36	0.04	0.19	7	0.86	1.03
比較例 2	24	0.04	0.18	5	0.64	1.53
比較例 3	40	0.17	0.25	7	0.44	0.77
比較例 4	37	0.03	0.10	7	0.21	2.45
比較例 5	36	0.04	0.28	7	2.19	0.64

表 3 (続き)

	曲げ 弾性率 [GPa]	昇温速度 [°C/分]	樹脂 硬化度 [%]	電気抵抗 [mΩ・cm ²]	電池電圧 [V]
実施例 1	12	500	100	9	0.49
実施例 2	9	1600	78	12	0.47
実施例 3	12	500	100	10	0.49
実施例 4	6	500	81	23	0.46
比較例 1	12	1.4	55	9	0.49
比較例 2	16	1.4	63	9	0.33
比較例 3	6	500	57	39	0.42
比較例 4	9	1.4	62	9	0.49
比較例 5	12	1.4	58	11	0.03

実施例 1 乃至 4 の多孔質炭素基材は、細孔径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積が 0.05 乃至 $0.16\ \text{cc/g}$ の範囲内にあるため、撥水処理を施したときの基材の厚さ方向の電気抵抗が $30\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下と低く導電性が高い。また、適切な曲げ最大荷重、曲げ最大荷重変位、曲げ弾性率を有するため、製造工程において、ロール状での基材の供給が可能である。また、本発明の多孔質炭素基材の製造方法によれば、本発明の多孔質炭素基材を高い生産性、低コストで製造することができる。

一方、比較例 1 で得られた基材は、電気抵抗、電池電圧は高いが、枚葉の形態であり、基材の生産性は低い。比較例 1 のバッチ式炭化工程を単に連続式炭化工程に置き換えた比較例 3 において得られた基材は、第 4 および 5 図に示すとおり、剥離やひび割れを多数有しており、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔容積も $0.17\ \text{cc/g}$ と大きい。従って、基材の電気抵抗も大きく、電池電圧も低い。

比較例 3 において製造された多孔質炭素基材 31 の電子顕微鏡写真が第 4 図に示される。第 4 図において、多孔質炭素基材 31 は、炭素短繊維 32 と樹脂炭化物 33 との結着面に、剥離部分 35 を有する。また、比較例 3 において製造された多孔質炭素基材 41 の電子顕微鏡写真が第

5 図に示される。第 5 図において、多孔質炭素基材 4 1 は、樹脂炭化物 4 3 とそれにより結着された炭素短繊維 4 2 とからなるが、樹脂炭化物 4 3 は、ひび割れ部分 4 6 を有する。

平均繊維径 5 μm の炭素繊維を用いた比較例 2 で得られた基材は、細
5 い繊維径を用いたため、曲げ弾性率が高く、細孔径も小さい。従って、
ロール状でのハンドリング性に劣り、低い排水性、ガス拡散性のため電池
電圧も低い。

比較例 4 で得られた基材は、厚さが薄く、曲げ最大荷重変位が大きい
が、曲げ最大荷重が小さいため壊れやすい。

10 比較例 5 で得られた基材は、厚さが厚く、曲げ最大荷重が大きい
が、曲げ最大荷重変位が小さいため、ロール化が困難である。また、厚さの
影響で排水性が低く、電池電圧も低い。

産業上の利用可能性

15 本発明の多孔質炭素基材は、ハンドリング性が高くロール状での供給
が可能であり、かつ、炭素繊維と樹脂炭化物の結着面での剥離や、樹脂
炭化物のひび割れが少ないことを特徴とする。本発明の多孔質炭素基材
は、ガスや水の拡散、輸送の観点から構造が最適化されているため、ガ
ス拡散体の形成材料として用いた固体高分子型燃料電池は、高い電池特
20 性を示す。

本発明の多孔質炭素基材の製造を目的とする本発明の多孔質炭素基材
の製造方法は、基材を間欠的に搬送しながら互いに平行な熱板で連続加
熱加圧することにより、前駆体繊維シートを製造し、製造された前駆体
繊維シートを加熱炉中を連続的に搬送しながら焼成することからなる。
25 そのため、本発明の多孔質炭素基材の製造方法により、従来にはなかつ
た生産性の高い多孔質炭素基材の製造方法が提供される。

請 求 の 範 囲

1. 無作為な方向に分散している炭素短繊維と樹脂炭化物とを含むシートからなり、該シートにおいて、前記炭素短繊維は、前記樹脂炭化物
5 で結着されており、かつ、前記シートは、細孔を有し、該細孔の内の細孔径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細孔の前記シート単位重量当たりの容積が、 0.05 乃至 0.16 cc/g である多孔質炭素基材。
2. 前記多孔質炭素基材の厚さが、 0.10 乃至 0.25 mm である請求の範囲第1項に記載の多孔質炭素基材。
- 10 3. 前記多孔質炭素基材の空孔率が、 70 乃至 90% である請求の範囲第1項に記載の多孔質炭素基材。
4. 前記炭素短繊維の平均繊維径が、 5 乃至 $20\text{ }\mu\text{m}$ である請求の範囲第1項に記載の多孔質炭素基材。
5. 前記多孔質炭素基材が、炭素質粉末を含んでいる請求の範囲第1
15 項に記載の多孔質炭素基材。
6. 前記多孔質炭素基材の3点曲げ試験により測定される曲げ最大荷重が、 0.25 乃至 2.0 N/cm である請求の範囲第1項に記載の多孔質炭素基材。
7. 前記多孔質炭素基材の3点曲げ試験により測定される曲げ最大荷
20 重変位が、 0.7 乃至 2.3 mm である請求の範囲第1項に記載の多孔質炭素基材。
8. 前記多孔質炭素基材の3点曲げ試験により測定される曲げ弾性率が、 1 乃至 15 GPa である請求の範囲第1項に記載の多孔質炭素基材。
9. 前記炭素質粉末の粒径が、 0.01 乃至 $10\text{ }\mu\text{m}$ である請求の範
25 囲第5項に記載の多孔質炭素基材。
10. 前記炭素質粉末が、黒鉛またはカーボンブラックの粉末である

請求の範囲第5項に記載の多孔質炭素基材。

11. 前記炭素質粉末の重量分率が、1乃至60%である請求の範囲第5項に記載の多孔質炭素基材。

12. 前記炭素短繊維の平均繊維長が、3乃至20mmである請求の
5 範囲第1項に記載の多孔質炭素基材。

13. 前記多孔質炭素基材の密度が、0.3乃至0.7g/cm³である請求の範囲第1項に記載の多孔質炭素基材。

14. 前記多孔質炭素基材が有する前記細孔の細孔ピーク径が、25
乃至55μmである請求の範囲第1項に記載の多孔質炭素基材。

10 15. 請求の範囲第1乃至14項のいずれかに記載の多孔質炭素基材
と該基材に付与された撥水性物質とからなるガス拡散体。

16. 請求の範囲第1乃至14項のいずれかに記載の多孔質炭素基材
の少なくとも片面に、導電性を有するガス拡散層が形成されてなるガス
拡散体。

15 17. 請求の範囲第15項に記載のガス拡散体の少なくとも片面に、
導電性を有するガス拡散層が形成されてなるガス拡散体。

18. 固体高分子電解質膜と該膜の両表面に設けられた触媒担持炭素
を含む触媒層と該両触媒層に接して設けられたガス拡散体とからなる膜
-電極接合体であって、該ガス拡散体の少なくとも片方が、請求の範囲
20 第15乃至17項のいずれかに記載のガス拡散体である膜-電極接合体。

19. 膜-電極接合体が、請求の範囲第18項に記載の膜-電極接合
体からなる燃料電池。

20. 炭素短繊維と樹脂とからなる前駆体繊維シートを圧縮処理する
圧縮工程と圧縮処理された前駆体繊維シートの前記樹脂を炭化処理する
25 炭化工程とならなり、前記圧縮工程が、互いに平行に位置する熱板間を、
間欠的に搬送されながら通過し、搬送が停止している間に、前記熱板に

より、停止している前記前駆体繊維シートが加熱加圧され、加熱加圧後、再び、前記前駆体繊維シートの搬送が開始され、これらの搬送と停止とを交互に行うことからなる請求の範囲第1項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

5 21. 前記前駆体繊維シートに炭素質粉末が含まれている請求の範囲第20項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

22. 前記樹脂が、熱硬化性樹脂からなる請求の範囲第20項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

10 23. 前記前駆体繊維シートに炭素質粉末が含まれ、前記樹脂が、熱硬化性樹脂からなる請求の範囲第20項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

24. 前記圧縮工程と前記炭化工程との間に、前記熱硬化性樹脂の後硬化をさせる後硬化工程を有する請求の範囲第22項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

15 25. 前記圧縮工程と前記炭化工程との間に、前記熱硬化性樹脂の後硬化をさせる後硬化工程を有する請求の範囲第23項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

20 26. 炭素短繊維と樹脂とからなる前駆体繊維シートを圧縮処理する圧縮工程と圧縮処理された前駆体繊維シートの前記樹脂を炭化処理する炭化工程とならなり、前記前駆体繊維シートに炭素質粉末が含まれている請求の範囲第1項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

27. 前記樹脂が、熱硬化性樹脂からなる請求の範囲第26項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

25 28. 前記圧縮工程と前記炭化工程との間に、前記熱硬化性樹脂の後硬化をさせる後硬化工程を有する請求の範囲第27項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

29. 炭素短繊維と樹脂とからなる前駆体繊維シートを圧縮処理する圧縮工程と圧縮処理された前駆体繊維シートの前記樹脂を炭化処理する炭化工程とならなり、前記樹脂が、熱硬化性樹脂からなる請求の範囲第1項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

5 30. 前記圧縮工程と前記炭化工程との間に、前記熱硬化性樹脂の後硬化をさせる後硬化工程を有する請求の範囲第29項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

31. 前記炭化工程において、前記前駆体繊維シートが、連続的に搬送されてなる請求の範囲第20、26あるいは29項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

32. 前記熱板の搬送方向の有効加圧長をLP、間欠的に搬送する際の前駆体繊維シートの送り量をLFとするとき、 LF/LP の値が、0.1乃至0.98である請求の範囲第20項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

15 33. 前記熱板の温度が、140乃至300℃、加圧力が、0.1乃至40MPaである請求の範囲第20項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

34. 前記前駆体繊維シートが、炭素短繊維がバインダで結着されてなる紙である請求の範囲第20、26あるいは29項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

35. 前記前駆体繊維シートの炭素短繊維100重量部に対して、前記熱硬化性樹脂の量が20乃至300重量部、前記炭素質粉末の量が1乃至200重量部である請求の範囲第23項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

25 36. 前記前駆体繊維シートの炭素短繊維100重量部に対して、前記熱硬化性樹脂の量が20乃至300重量部、前記炭素質粉末の量が1

乃至 200 重量部である請求の範囲第 27 項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

37. 前記前駆体繊維シートが、昇温速度 10 乃至 1,000 °C/分で、少なくとも 1,200 °C の温度まで加熱されることにより、前記熱硬化性樹脂が炭素化されてなる請求の範囲第 35 あるいは 36 項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

38. 前記炭素質粉末の粒径が、0.01 乃至 10 μm である請求の範囲第 21、23、あるいは 26 項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

39. 前記炭素質粉末が、黒鉛またはカーボンブラックの粉末である請求の範囲第 21、23、あるいは 26 項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

40. 前記炭素短繊維の平均繊維径が、5 乃至 20 μm である請求の範囲第 20、26 あるいは 29 項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

41. 前記炭素短繊維の平均繊維長が、3 乃至 20 mm である請求の範囲第 20、26 あるいは 29 項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

42. 前記熱硬化性樹脂が、フェノール樹脂である請求の範囲第 22、23、27 あるいは 29 項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

43. 前記フェノール樹脂が、それが合成される際に金属触媒もしくはアルカリ触媒が使用されていないフェノール樹脂である請求の範囲第 42 項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

44. 前記熱硬化性樹脂の硬化度が、70% 以上である請求の範囲第 22、23、27 あるいは 29 項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

45. 前記後硬化工程における前記前駆体繊維シートの加熱温度が、140 乃至 300 °C である請求の範囲第 24、25、28 あるいは 30 項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

46. 前記前駆体繊維シートが、昇温速度 500 乃至 10,000 °C

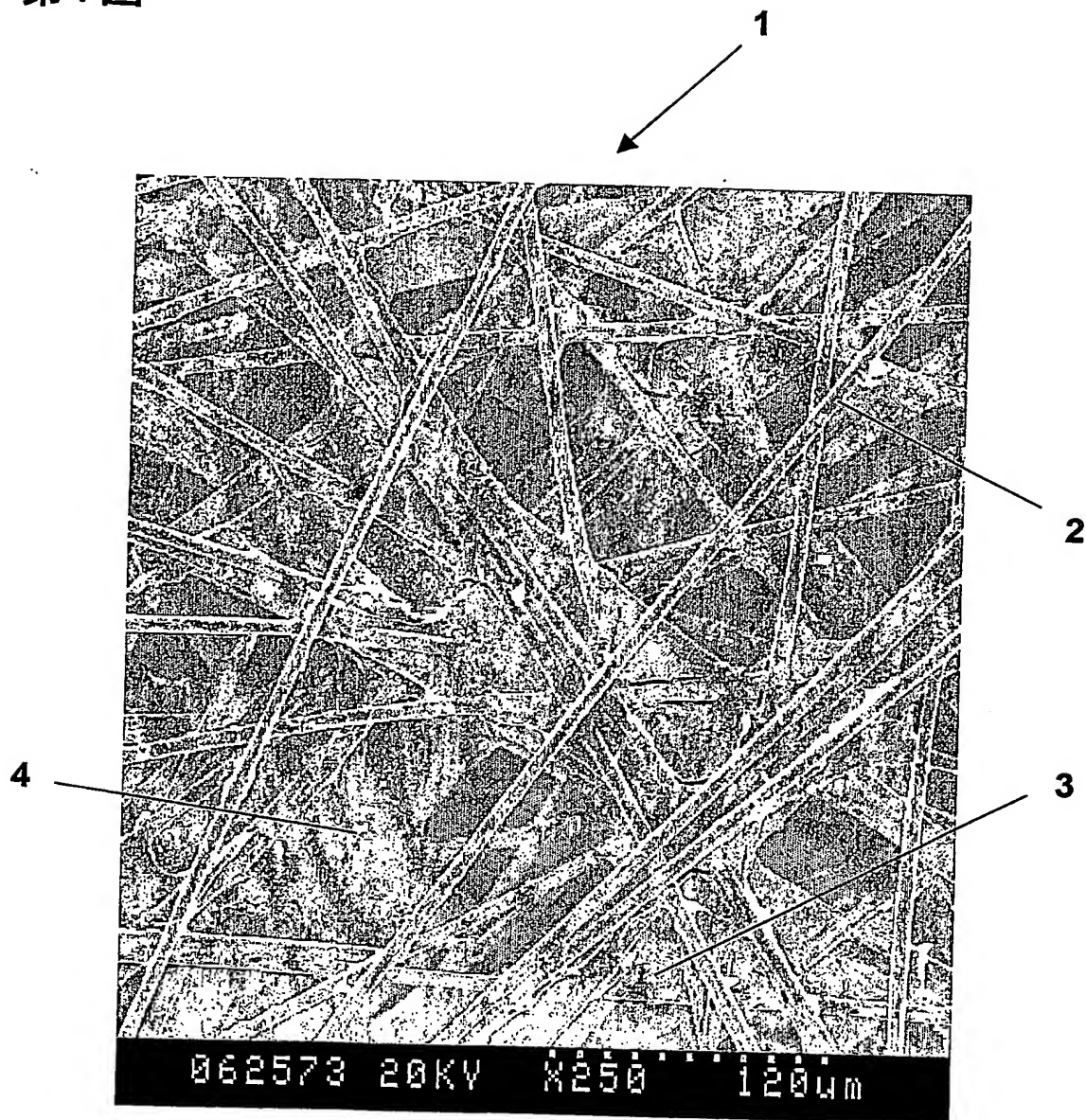
／分で、少なくとも1，200℃まで加熱されることにより、前記熱硬化性樹脂が炭素化されてなる請求の範囲25項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

47. 前記前駆体繊維シートが、昇温速度500乃至10,000℃
5 /分で、少なくとも1，200℃まで加熱されることにより、前記熱硬化性樹脂が炭素化されてなる請求の範囲28項に記載の多孔質炭素基材の製造方法。

48. 前記炭化工程における加熱温度の最高温度が、1，200乃至
2,500℃である請求の範囲第20、26あるいは29項に記載の多
10 孔質炭素基材の製造方法。

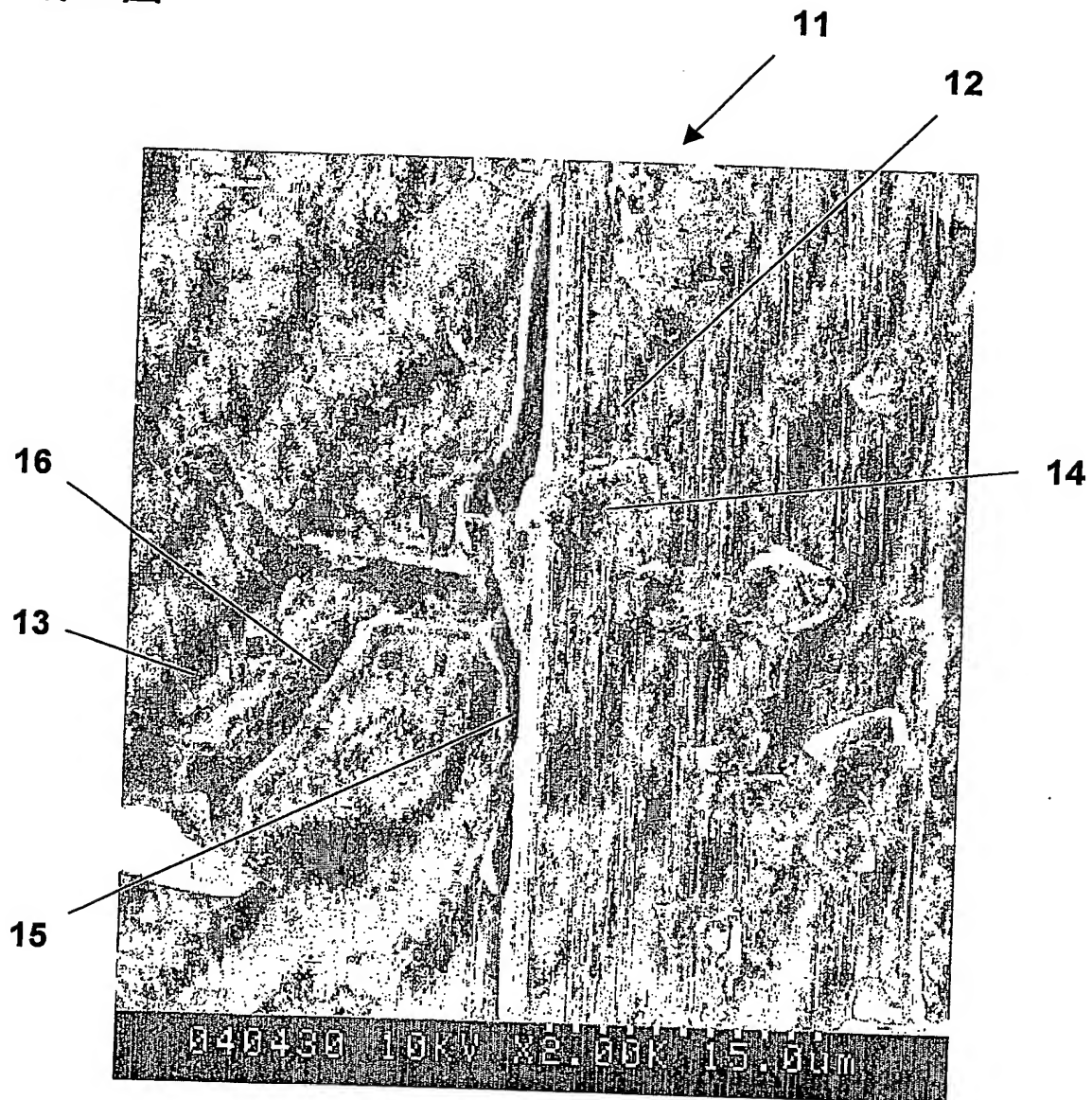
1 / 8

第1図



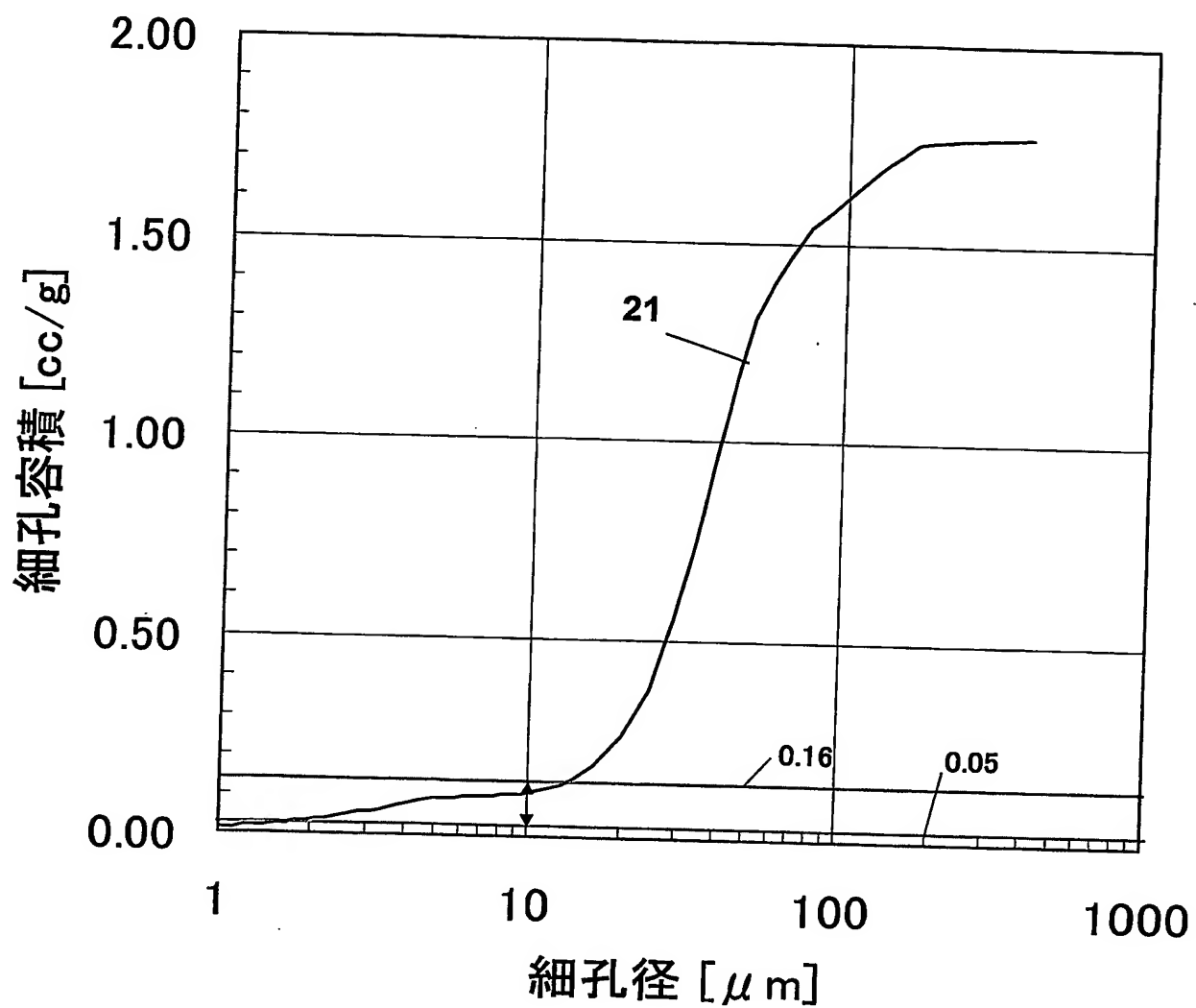
2 / 8

第2図



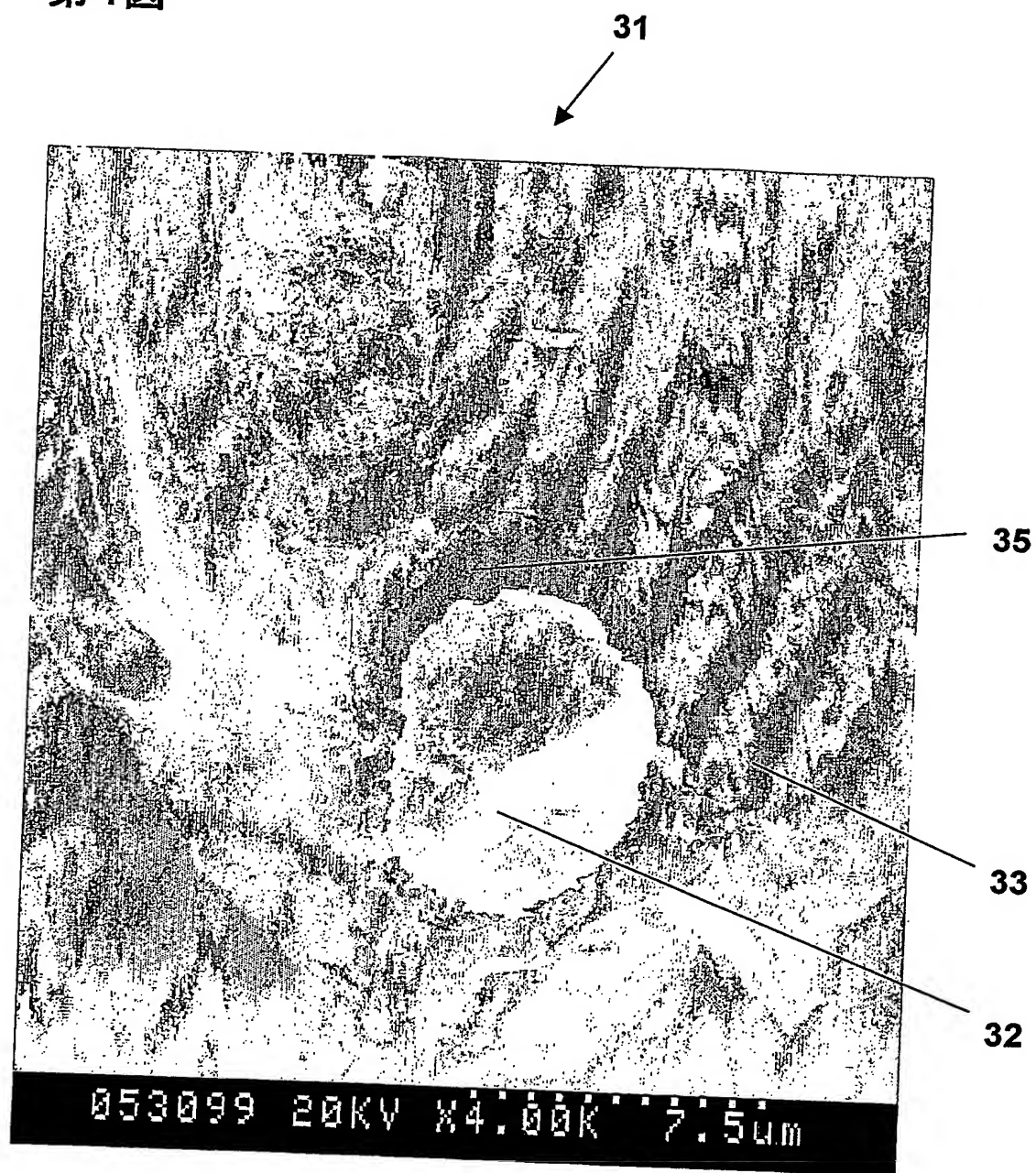
3 / 8

第3図



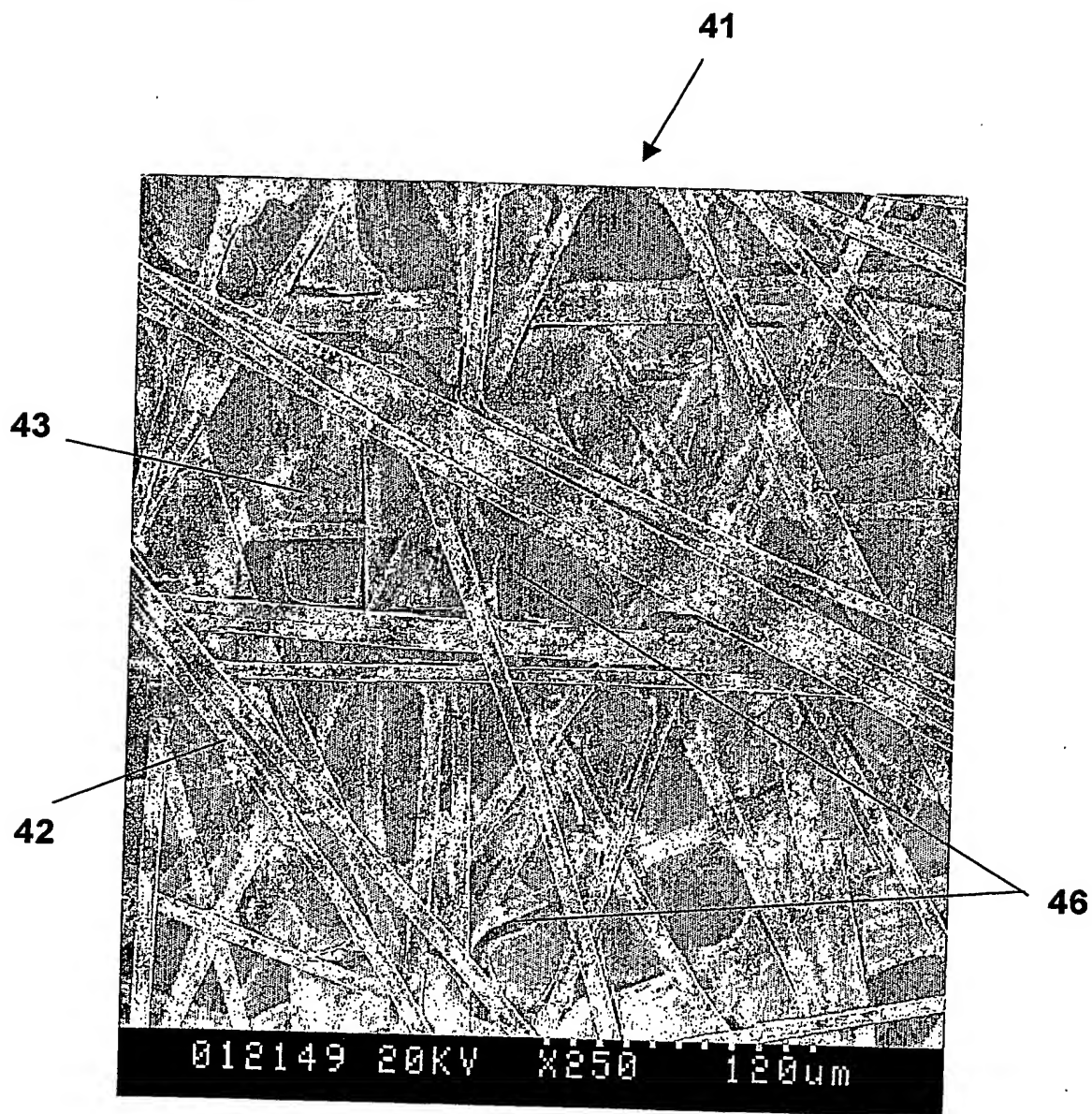
4 / 8

第4図

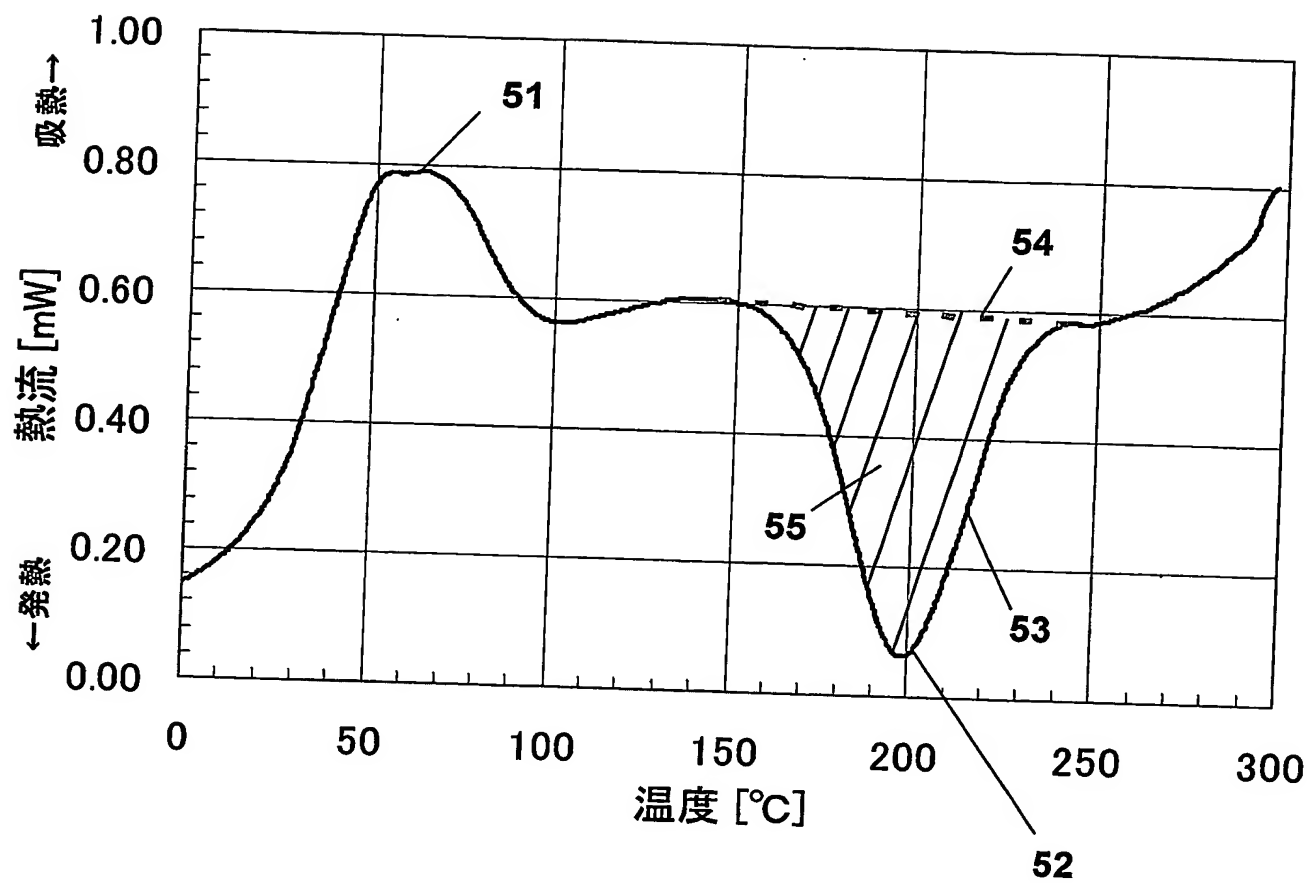


5 / 8

第5図

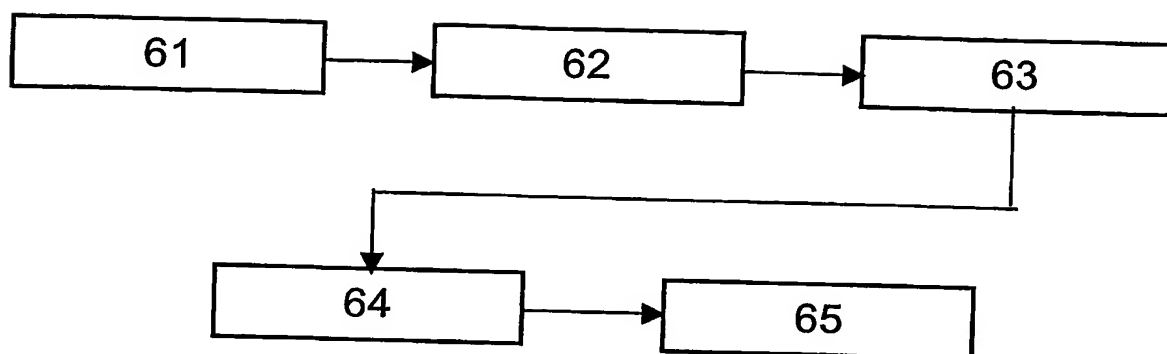


第6図

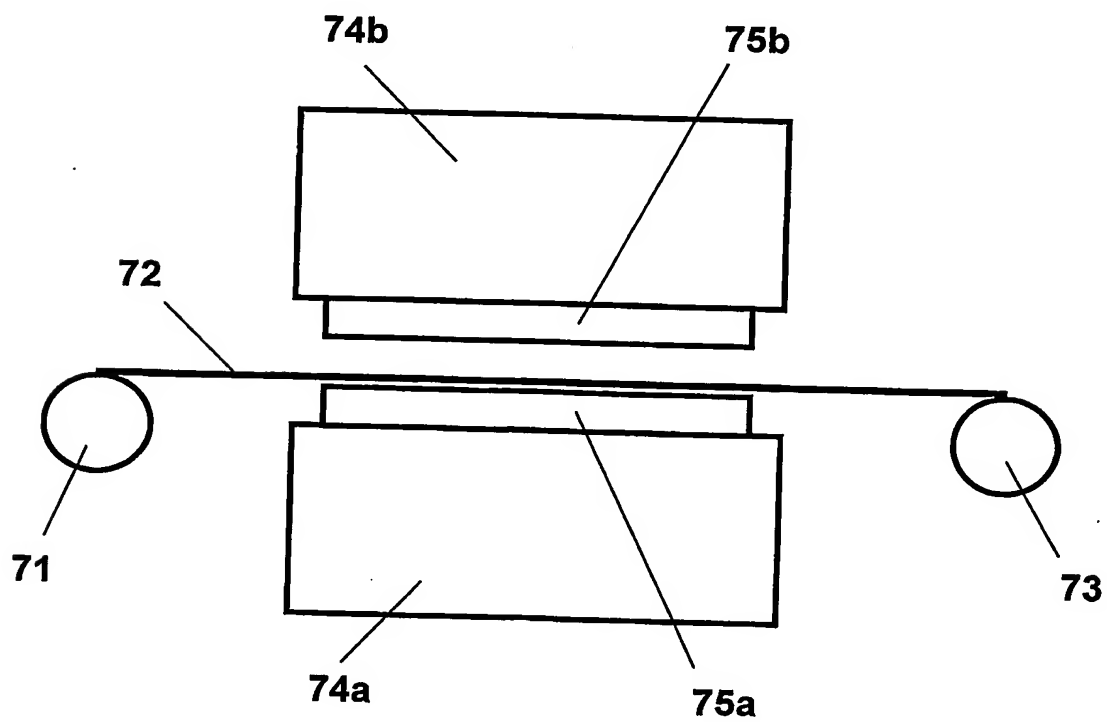


7 / 8

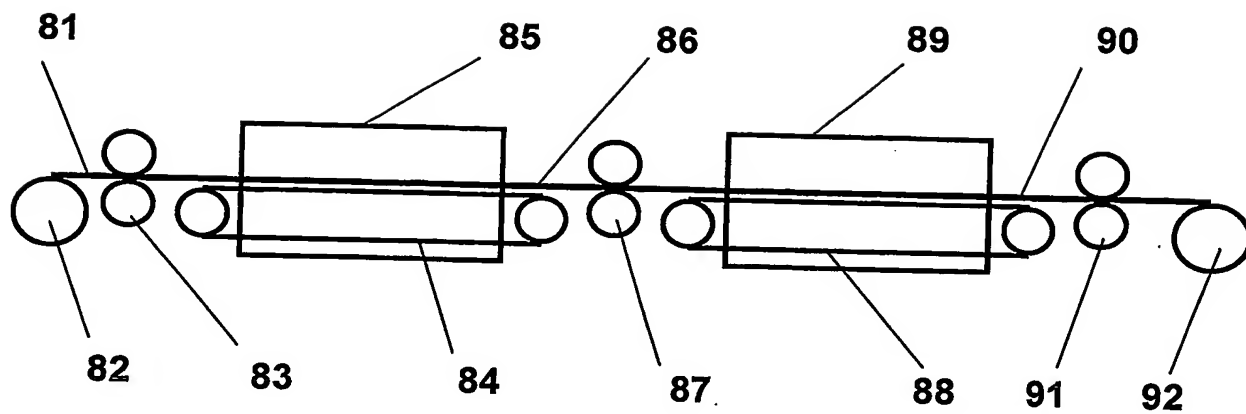
第7図



第8図



第9図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D04H1/42, C04B35/83, H01M4/96

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D04H, C04B35/83, H01M4/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-157052 A (Toray Industries, Inc.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims; Par. No. [0026]; examples (Family: none)	1-4, 6-8, 12-14, 16-20, 22, 24, 25, 29-34, 40-48
Y		5, 9-11, 15, 21, 23, 26-28, 35-39
X	JP 9-324390 A (Toray Industries, Inc.), 16 December, 1997 (16.12.97), Claims; Par. No. [0057]; examples (Family: none)	1-4, 6-8, 12-14, 16-20, 22, 24, 25, 29-34, 40-48
Y		5, 9-11, 15, 21, 23, 26-28, 35-39

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June, 2004 (08.06.04)

Date of mailing of the international search report
29 June, 2004 (29.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004158

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-196085 A (Toray Industries, Inc.), 19 July, 2001 (19.07.01), Claims (Family: none)	5, 9-11, 15, 21, 23, 26-28, 35-39
Y	WO 01/22509 A (Toray Industries, Inc.), 29 March, 2001 (29.03.01), Claims & EP 1139471 A	5, 9-11, 15, 21, 23, 26-28, 35-39
A	JP 1-77625 A (Toray Industries, Inc.), 23 March, 1989 (23.03.89), Full text (Family: none)	1-48

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D04H1/42、C04B35/83、H01M4/96

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D04H、C04B35/83、H01M4/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-157052 A (東レ株式会社)、 1997.06.17、請求の範囲、0026、実施例 (ファミリーなし)	1-4、6- 8、12-1 4、16-2 0、22、2 4、25、2 9-34、4 0-48 5、9-1 1、15、2 1、23、2
Y		

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.06.2004

国際調査報告の発送日

29.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

4S

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
		6-28、3 5-39
X	JP 9-324390 A (東レ株式会社)、 1997. 12. 16、請求の範囲、0057、実施例 (ファミリーなし)	1-4、6- 8、12-1 4、16-2 0、22、2 4、25、2 9-34、4 0-48、 5、9-1 1、15、2 1、23、2 6-28、3 5-39
Y		
Y	JP 2001-196085 A (東レ株式会社)、 2001. 07. 19、請求の範囲 (ファミリーなし)	5、9-1 1、15、2 1、23、2 6-28、3 5-39
Y	WO 01/22509 A (東レ株式会社)、 2001. 03. 29、請求の範囲 & EP 1139471 A	5、9-1 1、15、2 1、23、2 6-28、3 5-39
A	JP 1-77625 A (東レ株式会社)、 1989. 03. 23、全文献 (ファミリーなし)	1-48